

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

О СИНТЕЗЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АДДУКТА ТРИБУТИЛФОСФИНА С БУТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

А. М. ТОРГОМЯН, А. С. ПОГОСЯН, М. Ж. ОВЛАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1980

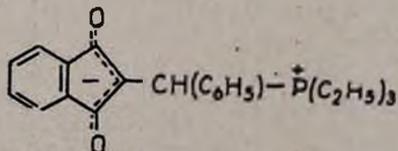
Взаимодействием трибутилфосфина с бутоксиацетиленом получен аддукт, устойчивый в течение длительного времени в отсутствие кислорода. Показано, что с бромистым ацетиленом, нодистым метилом, хлористым бензилом, бромистыми кротилом и пропаргилом он образует продукты нуклеофильного замещения, причем в последнем случае реакция сопровождается прототропной изомеризацией. Взаимодействием аддукта с сулемой и триметилхлорсиланом получены ненасыщенные соединения, содержащие одновременно С-Р и С-Si или С-Р и С-Hg связи, соответственно, а взаимодействием с тетра-*n*-пропилдибораном—биполярное соединение, сочетающее в себе фосфониевый катион с борониевым анионом.

Библ. ссылок 12.

Из литературы известно, что третичные фосфины в присутствии минеральных кислот гладко присоединяются к активированным α,β -непредельным соединениям с образованием фосфониевых солей [1, 2].

Согласно имеющимся данным, в отсутствие кислот получить устойчивые продукты присоединения обычно не удается в связи с обратимостью реакции из-за невозможности нейтрализации возникающего в результате атаки фосфина отрицательного заряда. В некоторых случаях стабилизация осуществляется миграцией подвижных α -водородных атомов с образованием илидов [3—6].

В случае несимметрично двукратно активированных олефинов появляется возможность стабилизации путем делокализации зарядов. Так, например, 2-бензилидениндандион-1,3 [7], динитрил бензилиденмалоновой кислоты и его аналоги [8] образуют устойчивые биполярные аддукты с фосфинами.

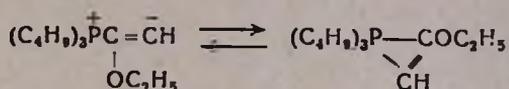


В ряде работ описано взаимодействие трифенилфосфина с диэфиром ацетилендикарбоновой кислоты. Показано, что образовавшийся ивITTER-ион реагирует дальше с образованием аддукта 1 : 2, устойчивого лишь при очень низких температурах (-50°) [9]. Строение последнего установлено по продуктам его превращений при комнатной температуре.

В [9—11] приведены доводы в пользу промежуточного образования моноаддукта.

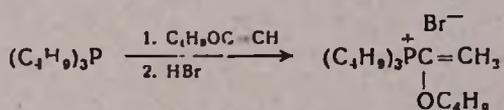
Недавно нами было установлено, что трибутилфосфин реагирует с этоксиацетиленом с образованием довольно устойчивого и в то же время весьма реакционноспособного аддукта [12].

Было высказано предположение, что полученный аддукт является либо фосфобетанном с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме, либо его стабилизированной формой, возможно, незаряженным трехчленным гетероциклом.

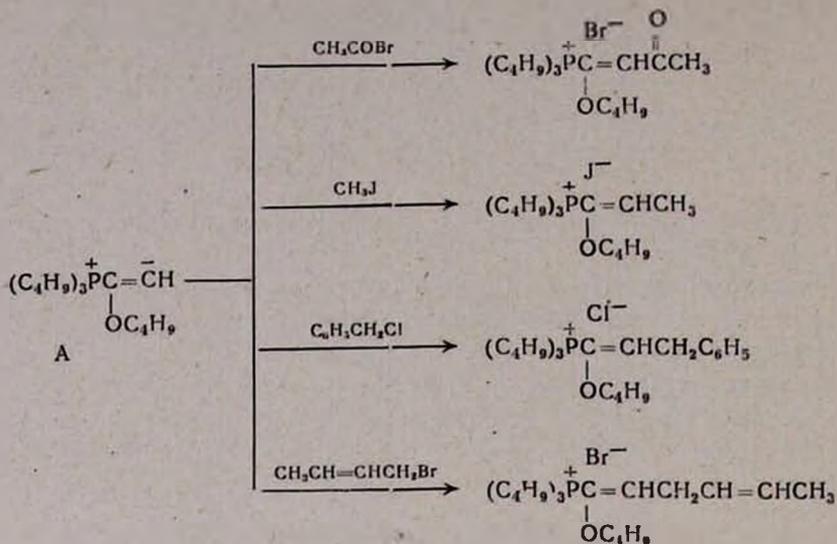


В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие трибутилфосфина и бутоксиацетилена.

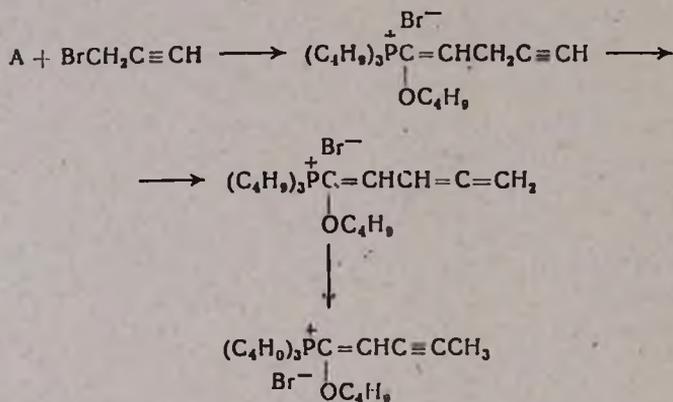
Установлено, что и в этом случае реакция с саморазогреванием протекает при комнатной температуре, приводя к образованию окрашенного аддукта, не изменяющегося при длительном хранении в отсутствие кислорода. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения в областях 1595 , 1610 , 3130 см^{-1} . При добавлении к эфирному раствору аддукта бромистоводородной кислоты окрашивание полностью исчезает и количественно образуется бромистая соль трибутил-1-бутоксивинилфосфония.



Аддукт А был введен во взаимодействие и с такими электрофилами как бромистый ацетил, иодистый метил, хлористый бензил, бромистые кротил и пропаргил. Во всех случаях имело место нуклеофильное замещение с образованием соответствующих продуктов с высокими выходами.

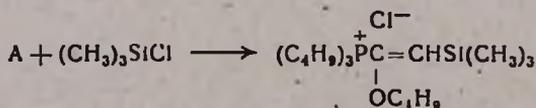


Реакция с бромистым пропаргилом сопровождалась прототропной изомеризацией.



Строение полученных соединений установлено с помощью данных ИК и ЯМР P^{31} спектров.

Осуществлены и некоторые реакции полученного аддукта с элементарными органическими электрофилами. Показано, что он гладко реагирует с триметилхлорсиланом в эфирном растворе с образованием ненасыщенного соединения, содержащего одновременно C-P и C-Si связи.



Аналогично протекает реакция с сулемой, приводя к образованию соли (1-бутоксид-2-хлормеркурвинил)фосфония.

сушился в вакууме. Получено 4 г (94,6%) бромистого трибутил(1-бутокси-1-пропенил)фосфония. Найдено %: С 58,61; Н 9,32; Р 7,62; Вг 18,20. $C_{20}H_{40}PO_2Br$. Вычислено %: С 58,61; Н 9,82; Р 7,38; Вг 18,90. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), карбонильной группы (1710 см^{-1}) и С—О—С эфирной группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Иодистый трибутил(1-бутокси-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,1 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,4 г (0,01 моля) иодистого метила получено 3,7 г (79,1%) иодистого трибутил(1-бутокси-1-пропенил)фосфония. Найдено %: Р 7,15. $C_{19}H_{40}POI$. Вычислено %: Р 7,01. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-бутокси-1,4-гексадиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,3 г (0,1 моля) 1-бром-2-бутена получено 3,3 г (75,8%) бромистого трибутил(1-бутокси-1,4-гексадиенил)фосфония. Найдено %: Р 6,64; Вг 18,08. $C_{22}H_{44}POBr$. Вычислено %: Р 7,12; Вг 18,39. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), замещенной двойной связи (1655 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Хлористый трибутил(1-бутокси-3-фенил-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,3 г (0,01 моля) хлористого бензила получено 3 г (70,4%) хлористого трибутил(1-бутокси-3-фенил-1-пропенил)фосфония. Найдено %: С 70,62; Н 9,91; Р 7,03; Cl 8,58. $C_{25}H_{44}POCl$. Вычислено %: С 70,33; Н 10,31; Р 7,26; Cl 8,32. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), фенильной группы (1590 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Взаимодействие аддукта А с бромистым пропаргилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилен, и 1,2 г (0,01 моля) бромистого пропаргила получено 3,2 г (76,3%) смеси бромистого трибутил(1-бутокси-1-пентен-4-инил)фосфония и бромистого трибутил(1-бутокси-1-пентен-3-инил)фосфония. Найдено %: Р 7,07; Вг 20,16. $C_{21}H_{42}POBr$. Вычислено %: Р 7,39; Вг 19,1. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), моно- и дизамещенных ацетиленовых групп ($2115, 2220\text{ см}^{-1}$) и эфирной группировки С—О—С (1100 — 1230 см^{-1}).

Хлористый трибутил(1-бутоксн-2-триметилсилнл)винилфосфоннй. К аддукту, полученному из 2,5 г (0,012 моля) трибутилфосфнна и 1,2 г (0,012 моля) бутоксиацетнлена в 10 мл абс. эфира, по каплям прибавлялось 1,3 г (0,012 моля) триметилхлорсилана в 10 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 15 час. при 50°. Образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 4 г (80%) хлорястого трибутил(1-бутоксн-2-триметилсилнл)винилфосфоння. Найдено %: С 64,60; Н 11,37. $C_{21}H_{46}POSiCl$. Вычислено %: С 64,20; Н 11,71. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и С—О—С эфирной группировки ($1100\text{—}1230\text{ см}^{-1}$).

Хлористый трибутил(1-бутоксн-2-хлоржеркур)винилфосфоннй. К аддукту, полученному из 2,8 г (0,0138 моля) трибутилфосфнна и 1,35 г (0,0138 моля) бутоксиацетнлена в 5 мл метилового спирта, по каплям прибавлялось 3,75 г (0,0138 моля) хлористой ртути (II) в 20 мл абс. метилового спирта; при этом наблюдалось саморазогревание. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 7 г (88,6%) хлористого трибутил(1-бутоксн-2-хлоржеркур)винилфосфоння. Найдено %: С 37,60; Н 6,59; Cl 12,59. $C_{18}H_{38}POHgCl_2$. Вычислено %: С 37,69; Н 6,63; Cl 12,39. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы ($1610, 3120\text{ см}^{-1}$) и С—О—С эфирной группировки ($1100\text{—}1230\text{ см}^{-1}$).

Трибутил(1-бутоксн-2-дипропилборнл)винилфосфобетаин. К аддукту, полученному из 2,3 г (0,011 моля) трибутилфосфнна и 1,1 г (0,011 моля) бутоксиацетнлена в 5 мл абс. эфира, по каплям прибавлялось 0,54 г (0,0055 моля) тетрапропнлдиборана в 3 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 25 час. при 50°. Из реакционной колбы в вакууме удалялся эфир, оставшееся вещество нагревалось в вакууме до 40°/1 мм для удаления непрореагировавших реагентов (которых не оказалось). Получено 4,3 г (98%) трибутил(1-бутоксн-2-дипропилборнл)винилфосфобетаина. Найдено %: С 72,51; Н 13,50. $C_{24}H_{52}POB$. Вычислено %: С 72,36; Н 13,06. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), водорода у sp^3 -гибридизованного атома бора (2320 см^{-1}), С—О—С эфирной группировки ($1100\text{—}1230\text{ см}^{-1}$).

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՅԱՆ ԵՎ ԲՈՒՏՕՔՍԻԼՅԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԻՑ
ՍՏԱՑՎԱՄ ԱԴՈՒԿՏԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԵՆԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ. ԹԱՐԿՈՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ
Լ. Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Տրիբուտիլֆոսֆինի և բուտօքսիացետիլենի փոխազդեցությունից ստացված ադուկտը երկար ժամանակ կայուն է մնում թթվածնի բացակայության

պայմաններում: Յույց է տրված, որ նա ացետիլբրոմիդի, մեթիլլոդիդի, բենզիլբրոմիդի, կրոտիլբրոմիդի և պրոպարգիլբրոմիդի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է նուկլեոֆիլ տեղակալման պրոդուկտներ, ըստ որում վերջինիս ժամանակ ռեակցիան ուղեկցվում է պրոտոտրոպ իզոմերիզացիայով: Աղուկտի փոխազդեցությունից սուլեմայի և տրիմեթիլցլորսիլանի հետ ստացվում են շհազեցած միացություններ, որոնք միաժամանակ պարունակում են C-P և C-Si կապեր, իսկ փոխազդելով տետրապրոպիլդի-բորանի հետ առաջացնում է երկբևեռ միացություն, որը միաժամանակ պարունակում է ֆոսֆոնիումային կատիոն և բորոնիումային անիոն:

ABOUT SYNTHESIS AND REACTIONS ADDUCT OF TRIBUTYLPHOSPHINE AND BUTOXYACETYLENE

A. M. TORGOMIAN, A. S. POGOSIAN, M. Zh. OVAKIMIAN
and M. G. INJIKIAN

Under the interaction of tributylphosphine with butoxyacetylene adduct received which is stable in the absence of oxygen during a long time. It has been shown, that this adduct with CH_3COBr , CH_3J , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ and $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ forms a products of nucleophilic substitution and in latter case the reaction is accompanied with prototropic isomerization. The interaction of this adduct with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and HgCl_2 gave unsaturated compounds, containing at the same time C—P, C—Si or C—P and C—Hg bonds, accordingly, and the interaction with $\frac{1}{2}[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BH}]_2$ -bipolar compounds, containing phosphonium kation and boronium anion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Hoffmann, Chem. Ber., 94, 1331 (1961).
2. H. Hoffmann, H. J. Dichre, Chem. Ber., 98, 363 (1965).
3. R. F. Hudson, R. A. Chopard, Helv. Chim. Acta, 46, 2178 (1963).
4. C. Osuch, J. E. Franz, F. B. Zienty, J. Org. Chem., 29, 5720 (1964).
5. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, Tetrah. Lett., 1965, 201.
6. J. C. Tebby, M. A. Schaw, P. S. Ward, J. Chem. Soc., 1970, 504.
7. L. Horner, K. Klopfel, Ann. Chem., 591, 69 (1955).
8. Z. Rappoport, S. Gartler, J. Chem. Soc., 1961, 1360.
9. E. Winterfeldt, H. J. Dillinger, Chem. Ber., 99, 1558 (1966).
10. A. W. Johnson, J. C. Tebby, J. Chem. Soc., 1961, 2126.
11. M. A. Schaw, J. C. Tebby, P. S. Ward, D. W. Willans, J. Chem. Soc., 1967, 2442.
12. A. M. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).