

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛ(α -АЛКОКСИВИНИЛ)ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

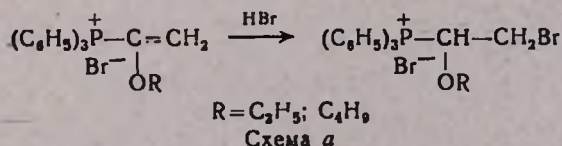
Поступило 22 II 1980

Установлено, что при взаимодействии трифенил(α -алкоксивинил)фосфониевых солей с бромистым водородом и тетрапропилдибораном электрофил атакует по концевому углеродному атому винильной группы. Полученные данные свидетельствуют о преобладающей роли в этих реакциях направляющего влияния алкоксильной группы, а не положительно заряженного атома фосфора.

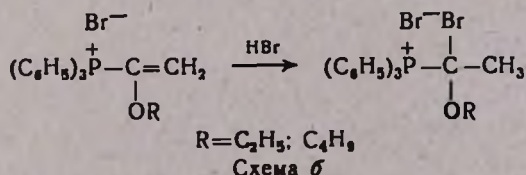
Библ. ссылок 3.

Ранее нами были разработаны удобные способы получения четвертичных фосфониевых солей с α -алкоксивинильной группой [1]. В продолжение этих исследований интересно было осуществить присоединение к ним некоторых реагентов. В первую очередь в круг исследований были вовлечены электрофилы—бромистый водород, тетрапропилдиборан и бром.

Для присоединения бромистого водорода теоретически возможны две схемы реакции с атакой протона по α - или β -углеродному атому. По аналогии с фосфониевыми и сульфониевыми [2] соединениями с незамещенной винильной группой можно было ожидать, что протон станет у α -углеродного атома, приводя к солям α -алкокси- β -бромэтилфосфония.



Однако нельзя было исключить и возможность преобладающего влияния алкоксильной группы с образованием α -алкокси- α -бромэтилфосфониевых солей.



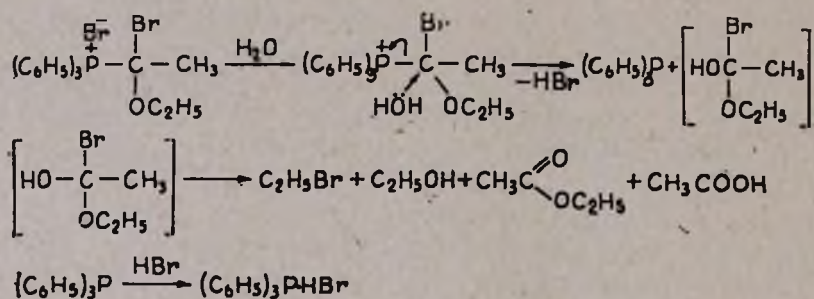
Попытка осуществить взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с 40% водным раствором бромистоводородной кислоты не увенчалась успехом. Исходная четвертичная фосфониевая соль без изменений вернулась обратно.

При переходе к раствору бромистого водорода в хлороформе было получено индивидуальное (ТСХ) твердое соединение, соответствующее, по данным элементного анализа и ИК спектра, продукту присоединения.

Для выяснения строения этого соединения мы воспользовались найденной нами реакцией водного расщепления солей с α -алкокси- β -бромэтильной группой, происходящей с участием p -электронов алкоксильной группы и приводящей к образованию окиси третичного фосфина, бромистого алкила за счет алкильного радикала алкоксильной группы и ацетальдегида [3].

Нагреванием продукта присоединения бромистого водорода к бромистому трифенил-(α -этоксивинил)фосфонии с водой были получены бромистый этил, этиловый спирт и этилацетат с выходами 40, 17 и 28%, соответственно, из фосфорных же продуктов реакции был выделен трифенилфосфин как в свободном виде (20%), так и в виде гидробромида (70%).

Реакция происходит по схеме



Полученные данные свидетельствуют об атаке протона по β -, а не α -углеродному атому (схема б), т. е. о превалирующем влиянии алкоксильной группы.

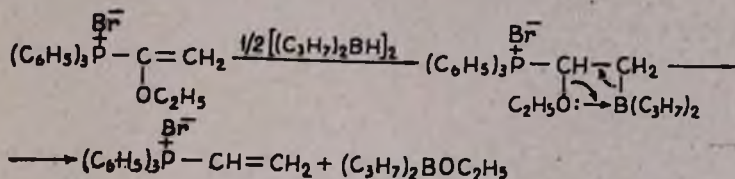
Нам не удалось обнаружить в продуктах реакции и следов окиси трифенилфосфина — единственного фосфорсодержащего продукта водного расщепления соли трифенил-(α -этокси- β -бромэтил)фосфония — соединения, могущего образоваться при протекании реакции по схеме а.

Аналогичная картина наблюдалась и при присоединении бромистоводородной кислоты к бромистому трифенил-(α -бутоксивинил)фосфонии. Водное расщепление полученного продукта привело к образованию бромистого бутила, бутилацетата, бутилового спирта и уксусной кислоты с выходами 35,7, 7,13%, соответственно. Из фосфорных продуктов реакции были выделены трифенилфосфин (62%) и бромистая соль трифенилбутилфосфония (35%). Последняя получилась, по-види-

мому, в результате вторичной реакции отщепившегося бромистого этила с трифенилфосфином.

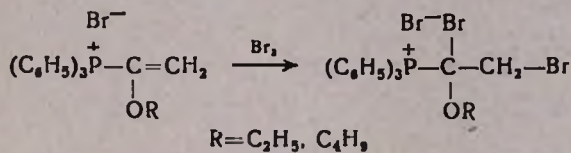
В случае бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония образования сходно построенной соли не наблюдалось из-за быстрого удаления бромистого этила из продуктов реакции.

С атакой электрофила по β -углеродному атому произошла и реакция соли трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с тетрапропилдибораном, протекающая уже при комнатной температуре. Образовавшееся при этом соединение с α -алкоксильной группой и β -атомом бора в условиях реакции подвергалось β -распаду с образованием этоксидипропилборана и бромистого трифенилвинилфосфония с высокими выходами.



Специально поставленным опытом показано, что бромистый трифенилвинилфосфоний не реагирует с тетрапропилдибораном.

Взаимодействие солей трифенил-(α -алкоксивинил)фосфония с эквимольным количеством брома привело к образованию продуктов присоединения — соответствующих насыщенных солей.



Экспериментальная часть

Бромистые трифенил- α -этоксивинилфосфоний и трифенил- α -бутоксивинилфосфоний были получены по прописи [1].

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с бромистым водородом. Через раствор 9,7 г (0,0234 моля) соли в 25 мл сухого хлороформа при комнатной температуре пропущено 6,1 г (0,0754 моля) бромистого водорода. После стояния полученного раствора в течение двух дней хлороформ отогнан, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 11,2 г (96,5%) аддукта бромистого трифенил-1-этоксивинилфосфония с бромистым водородом. Найдено %: С 53,83; Н 5,49, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{POBr}_2$. Вычислено %: С 53,4; Н 4,65, В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для С-О-С эфирной группировки (1100—1230 см^{-1}) и полностью отсутствуют частоты, присущие двойной связи.

Гидролиз полученного аддукта водой. Смесь 11,2 г (0,0226 моля) соли и 4 мл воды нагревалась на песочной бане в колбе с нисходящим

холодильником, соединенным последовательно с приемником и змеевиковым приемником, охлаждаемым до $-70-80^{\circ}$, при температуре реакционной смеси $110-115^{\circ}$.

По окончании расщепления верхний слой содержимого приемника отделен, высушен и подвергнут ГЖХ. Одновременно было подвергнуто ГЖХ содержимое змеевикового приемника. О количествах бесфосфорных продуктов судили по данным ГЖХ. Всего получено 40,5% бромистого этила, 17,7% этилового спирта и 28,3% этилацетата.

В водном слое титрацией обнаружено 0,01154 моля (51,2%) уксусной кислоты. Из реакционной колбы выделено 1,2 г (22%) трифенилфосфина с т. пл. $76-78^{\circ}$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 5,4 г (70,1%) гидробромид трифенилфосфина. Найдено %: С 62,53; Н 4,79. $C_{18}H_{16}PBg$. Вычислено %: С 62,97; Н 4,66. Подщелочением получено 2,8 г (68%) трифенилфосфина.

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -бутоксивинил)фосфония с бромистым водородом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 11,4 г (0,0258 моля) соли и 5,1 г (0,063 моля) бромистого водорода было получено 13,4 г (98,5%) аддукта бромистого трифенил-(α -бутоксивинил)фосфония с бромистым водородом. Найдено %: С 55,20; Н 5,62; Р 5,62; Вг 30,48. $C_{29}H_{27}POVBg_2$. Вычислено: %: С 55,17; Н 5,17; Р 5,93; Вг 30,06. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для С-О-С эфирной группировки ($1100-1230\text{ см}^{-1}$), и полностью отсутствуют частоты, присущие двойной связи.

Гидролиз полученного аддукта водой. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 12,7 г (0,0243 моля) соли и 4 мл воды получено 35,8% бромистого бутила, 7,24% бутилового спирта, 7% бутилацетата, 13,7% уксусной кислоты.

Из реакционной колбы выделено 4г (62,8%) трифенилфосфина с т. пл. $76-78^{\circ}$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом, и 3,4 г (35%) бромистого трифенилбутилфосфония. Найдено %: С 66,53; Н 6,06; Р 7,04; Вг 19,96. $C_{22}H_{24}PBg$. Вычислено %: С 66,16; Н 6,01; Р 7,76; Вг 20,05. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для бензольного кольца (1590 см^{-1}).

*Взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с *n*-тетрапропилдибораном.* Опыт проводился в токе аргона. К раствору 6,2 г (0,015 моля) соли в 10 мл абс. хлороформа при комнатной температуре постепенно прикапывалось 1,5 г (0,0075 моля) тетрапропилдиборана в 10 мл абс. хлороформа. Реакция происходит с саморазогреванием. После прибавления всего количества тетрапропилдиборана смесь нагревалась 13 час. при $70-80^{\circ}$. Отгонкой в вакууме получено 2,1 г (98,5%) этоксидипропилборана с т. кип. $40-43^{\circ}/11\text{ мм}$, n_D^{20} 1,4030. Из остатка в реакционной колбе растворением в хлористом метиле и осаждением эфиром получено 5,4 г (98%) бромистого трифенилвинилфосфония с т. пл. $185-187^{\circ}$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -этоксивинил)фосфония с бромом. К суспензии 2,9 г (0,007 моля) соли в 10 мл сухого бензола при перемешивании прикапывался раствор 1,2 г (0,007 моля) брома в 20 мл сухого бензола. Выпавшее маслообразное вещество отделено от бензола, тщательно промыто сухим эфиром и высушено в глубоком вакууме до постоянного веса. Получено 3,9 г (97,1%) аддукта бромистого трифенил- α -этоксивинилфосфония с бромом. Найдено %: С 45,70; Н 4,04; Р 4,89; Br 42,60. $C_{22}H_{22}POBr_3$. Вычислено %: С 46,07; Н 3,83; Р 5,41; Br 41,80.

Взаимодействие бромистого трифенил-(α -бутоксивинил)фосфония с бромом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 4,0 г (0,009 моля) соли и 1,4 г (0,009 моля) брома получено 5,2 г (95,9%) бромистого трифенил-(α -бутоксид- α,β -дибромэтил)фосфония. Найдено %: С 47,87; Н 4,50; Р 5,61; Br 39,06. $C_{24}H_{27}POBr_3$. Вычислено %: С 47,92; Н 4,32; Р 5,15; Br 39,33.

ՏՐԻՖԵՆԻԼ- α -ԱԼԿՕՔՍԻԼԻՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԼԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԼԵԿՏՐՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Մ. Հ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ
Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ բրոմաջրածնի և տետրապրոպիլդիբորանի հետ տրի-
ֆենիլ- α -ալկոքսիլինիլֆոսֆոնիումային աղերի փոխազդեցության ժամանակ
էլեկտրոֆիլը հարձակվում է վինիլ խմբի ծայրային ատոմների վրա: Ստաց-
ված տվյալները վկայում են այն մասին, որ այդ ունակցիայում գերակշռողը
ալկոքսի խմբի ազդեցությունն է, և ոչ թե դրական լիցքավորված ֆոսֆորի
ատոմը:

THE INTERACTION OF TRIPHENYL- α -ALLOXYVINYL- PHOSPHONIUM SALTS WITH ELECTROPHILES

A. M. TORGOMIAN, A. S. POGOSSIAN, M. Zh. OVAKIMIAN
M. G. INJIKIAN

It has been proved, that at the interaction of triphenyl-1-alkoxy-
vinyl phosphonium salts with bromine hydrogen and tetrapropildiboran
electrophyl attacks the final carbon atom of vinyl group. The obtained
results shown that in these reactions the alkoxy group has a greater
influence than positive charged atom of phosphour.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. W. von E. Doering, K. C. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., 77, 514 (1955).
3. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 31, 669 (1978).