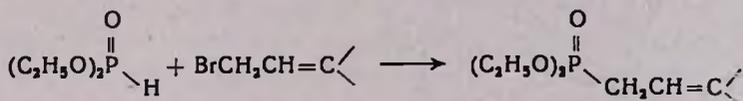


СИНТЕЗ АЛЛИЛФОСФОНАТОВ С ПОМОЩЬЮ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Недавно нами было сообщено об алкилировании дифенилфосфина аллильными галогенидами в водно-щелочной среде в присутствии четвертичных аммониевых солей с образованием дифенилаллилфосфинов с хорошими выходами [1].

Оказалось, что метод межфазного катализа может быть успешно применен и для синтеза аллилфосфонатов из диалкилфосфитов и аллилгалогенидов. В отличие от фосфинов реакция проводилась в системе жидкость—твердое вещество.



Диэтилаллилфосфонат. К смеси 6 г (0,107 моля) порошкообразного едкого кали и 4 г безводного катамина АБ при комнатной температуре добавляют 13,5 г (0,11 моля) свежеперегнанного бромистого аллила. Температуру поднимают до 60—65° и при интенсивном перемешивании в течение 20 мин прикапывают 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 15 мл абс. бензола. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин. Реакционную смесь охлаждают, органический слой отделяют и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 11,1 г (62,9%) диэтилаллилфосфоната с т. кип. 91—92°/12 мм, n_D^{20} 1,4312 [2]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. ИК спектр, cm^{-1} : 1650, 960 (дв. связь), 1250 (P=O), 1170 (РОС). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,25 т (6H, CH₃), 2,51 д.д. (2H, CH₂P, $J_1=21$ Гц $J_2=7,8$ Гц), 4,0 м (4H, ОСН₂), 5—6 м (3H, СН=СН₂), соотношение интегральных интенсивностей—6:2:4:3. В аналогичных условиях выход без катализатора 17%.

Диэтилкротилфосфонат. Аналогично из 4,5 г (0,033 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола, 5 г (0,037 моля) бромистого кротила и 2 г (0,036 моля) порошкообразного едкого кали в присутствии 1,5 г катамина АБ получают 2,8 г (45%) диэтилкротилфосфоната с т. кип. 96—98°/6 мм [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. ИК спектр, cm^{-1} : 1650 (дв. связь), 1260 (P=O), 1170 (РОС). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,28 т. (6H, CH₃), 1,77 м (3H, CСН₃), 2,50 м (2H, CH₂P), 4,08 м (4H, ОСН₂), 5—6 м (2H, СН=СН). Соотношение интегральных интенсивностей—6:3:2:4:2.

ГЖХ полученных соединений проводилось на приборе «Цвет». Колонка длиной 2 м, носитель SE-30 (на хроматоне), температура колонки 200°, скорость газа 6 л/ч. Спектры ПМР получены на спектрометре R12B (60 МГц), в растворе CCl₄. В качестве внутреннего стандарта использовали ТМС.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. Л. Э. Соборский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мупер, ДАН СССР, 109, 98 (1956).
3. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова, ЖОХ, 22, 2052 (1952).

Р. А. ХАЧАТРЯН,
С. В. САЯДЯН,
А. М. ТОРГОМЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 VI 1981