

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.185.233

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С
СОПРЯЖЕННОЙ ДИЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Р. К. ЛУЛУКЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1981

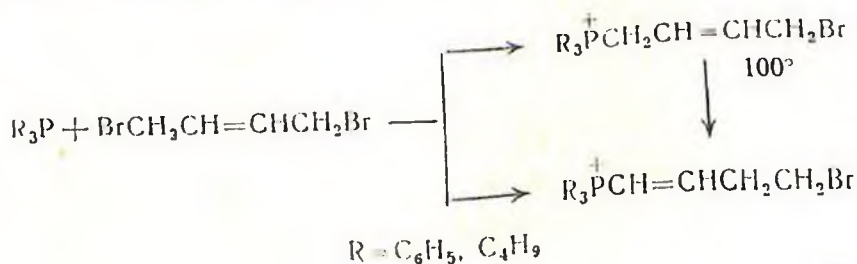
Осуществлен синтез четвертичных фосфониевых солей с сопряженной диеновой группировкой, исходя из 1,4-дибромидов бутадиена, хлоропрена и изопрена, взаимодействием с триэтиламином либо монофосфониевых солей с δ -атомом брома, либо дифосфониевых солей.

Показано, что в случае хлоропрена и изопрена из моносолей образуются соединения с заместителем (С) или CH_3 в γ -положении диеновой группировки, а из дисолей—в β -положении.

Библ. ссылок 3.

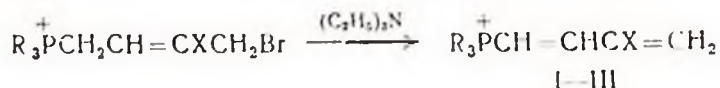
В предыдущих сообщениях нами был описан синтез моно- и дифосфониевых солей, исходя из 1,4-дибромидов хлоропрена [1] и изопрена [2]. Было показано, что в случае хлоропрена двойная связь в полученных солях находится в β, γ -положении по отношению к фосфору, в случае же изопрена дифосфониевые соли и моносоль с трифенилфосфином содержат α, β -двойную связь, моносоль же с трибутилфосфином— β, γ -двойную связь.

В настоящей работе изучено поведение дибромида бутадиена-1,4-дибром-2-бутена по отношению к третичным фосфинам. Показано, что взаимодействие последнего с трифенил- и трибутилфосфинами в сухом эфире приводит к образованию смесей монофосфониевых солей с двойной связью в α, β - и β, γ -положениях к фосфору. Полученные смеси солей нагреванием в диметилформамиде (ДМФА) при 100° переведены в чистые соединения с α, β -непредельной связью.

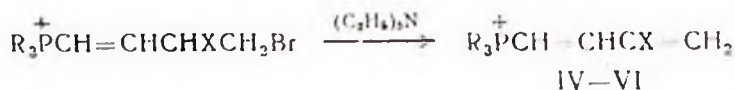


Следует отметить, что взаимодействие трифенилфосфина и 1,4-дибром-2-бутена описано в работе [3]. Согласно утверждению авторов, при 130° получается чистая соль с 4-бром-2-бутенильной группой. Однако доказательства строения полученной соли, в том числе данные ИК спектров в работе отсутствуют.

Оказалось, что полученные из диенов моно- и дифосфониевые соли могут служить удобными объектами для перехода к четвертичным фосфониевым солям с сопряженной диеновой группировкой, представляющим интерес в качестве мономеров и антипиреновых добавок к полимерным материалам. Синтез сопряженных диенфосфониевых солей из четвертичных фосфониевых солей с δ-атомом брома осуществлен взаимодействием с триэтиламином в растворе хлороформа.



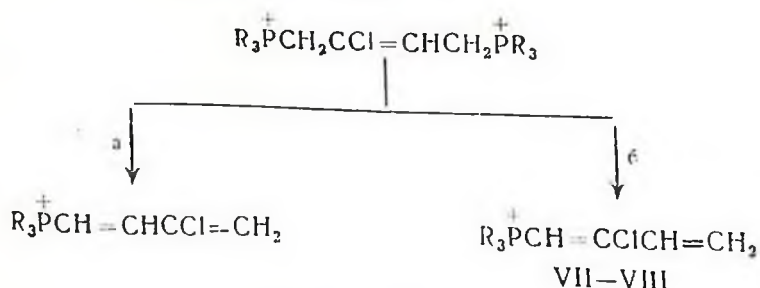
I. $R=C_6H_5$, $X=Cl$; II. $R=C_4H_9$, $X=Cl$; III. $R=C_4H_9$, $X=CH_3$



IV. $R=C_6H_5$, $X=CH_3$; V. $R=C_6H_5$, $X=H$; VI. $R=C_4H_9$, $X=H$

Строение их подтверждено данными ИК спектров, имеющих во всех случаях поглощения, характерные для сопряженной диеновой группировки и концевой двойной связи. Положение заместителя в непредельном радикале исходных монофосфониевых солей, полученных из хлоропрена и изопрена, было установлено ранее с помощью данных ПМР [1, 2].

Четвертичные фосфониевые соли с сопряженной диеновой группировкой получены нами и из дифосфониевых солей на основе хлоропрена и изопрена, их взаимодействием с хлороформным раствором триэтиламина (ТЭА). Нетрудно заметить, что для протекания этой реакции в дифосфониевых солях с 2-хлор-2-бутиленовым общим радикалом теоретически возможны две схемы (а и б) с участием α-водородных атомов различных метиленовых групп и образованием продуктов с хлором в положениях 2 или 3 диеновой группы.

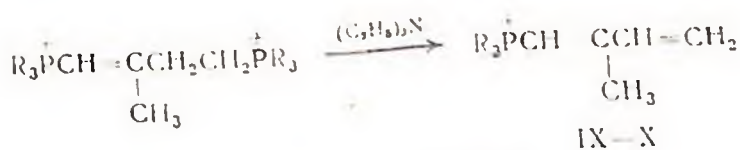


$R=C_6H_5$ (VII), C_4H_9 (VIII)

Исходя из действующих электронных факторов и из аналогии со сходно построенными солями аммония [4] можно было ожидать, что

реакция пойдет по пути (6) с образованием солей 2-хлор-1,3-бутадиенилфосфония. И действительно, в результате взаимодействия указанных дифосфониевых солей с ТЭА образовались соединения с сопряженной диеновой группировкой, соответствующие, по данным элементного анализа, полученным из δ -бромфосфониевых солей, но дающие депрессию температуры плавления в смеси с ними.

В дифосфониевых солях на основе изопрена двойная связь находится в α,β -положении по отношению как к фосфору, так и к метильной группе [2]. Для их расщепления возможен только один путь с участием β -водородного атома. Реакция с ТЭА, естественно, и в этом случае привела к образованию сопряженных диеновых солей, дающих депрессию температуры плавления в смеси с полученными из монофосфониевых солей с δ -атомом брома, т. е. к солям с 2-метил-1,3-бутадиенильной группой.



Экспериментальная часть

Чистота полученных соединений установлена с помощью ТСХ, строение—с помощью ИК спектров. ТСХ проводилась на пластинке силуфол.

Взаимодействие трифенилфосфина с 1,4-дибром-2-бутеном. Смесь 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 15 мл абс. эфира и 2,1 г (0,01 моля) 1,4-дибром-2-бутена оставлена в течение суток. Образовавшийся осадок отделен декантированием, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 4,5 г (95,7%) смеси бромистых солей трифенил(4-бром-2-бутенил)- и трифенил(4-бром-1-бутенил)фосфония. Найдено %: Р 6,04; $\overline{Br}$ 17,10. $C_{22}H_{21}PBr$. Вычислено %: Р 6,51; $\overline{Br}$ 16,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595 (бенз. кольцо), 1620 (α,β -дв. св.), 1660 (β,γ -дв. св.).

Бромистый трифенил(4-бром-1-бутенил)фосфоний. 1,5 г смеси солей, полученной в предыдущем опыте, растворялось в 15 мл ДМФА и нагревалось при 100° 30 ч. Осаждением эфиром и высушиванием в вакууме получено 1,4 г бромистого трифенил(4-бром-1-бутенил)фосфония с т. пл. 162°. Найдено %: $\overline{Br}$ 16,92. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1620. ТСХ, этиловый спирт: уксусная кислота: ацетон—5 : 1 : 1. R_f 0,39.

Взаимодействие трибутилфосфина с 1,4-дибром-2-бутеном. К 2 г (0,1 моля) трибутилфосфина в 10 мл абс. эфира в токе аргона прибавлено 2,1 г (0,01 моля) 1,4-дибром-2-бутена. На следующий день образовавшийся осадок отделен декантированием, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 3,5 г (85,4%) смеси бромистых

солей трибутил(4-бром-2-бутенил)- и трибутил(4-бром-1-бутенил)фосфония. Найдено %: Р 7,43; $\overline{\text{Вг}}$ 19,23. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{PBBr}_2$. Вычислено %: Р 7,45. $\overline{\text{Вг}}$ 19,63. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 (α,β -дв. св.), 1662 (β,γ -дв. св.).

Бромистый трибутил(4-бром-1-бутенил)фосфоний. 1,5 г смеси солей, полученной в предыдущем опыте, растворялось в 15 мл ДМФА и нагревалось при 100° 30 ч. Получено 1,4 г бромистого трибутил(4-бром-1-бутенил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Вг}}$ 19,28. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1630 (α,β -дв. св.). Т. пл. определить не удалось из-за вязкости. ТСХ, этиловый спирт: уксусная кислота: ацетон—5 : 1 : 1. R_f 0,67.

Бромистый трифенил(3-хлор-1,3-бутадиенил)фосфоний (I). К раствору 5,1 г (0,01 моля) бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутенил)фосфония в 20 мл хлороформа при перемешивании и 0° по каплям добавлено 1,5 г (0,015 моля) ТЭА. После окончания прикапывания смесь перемешивалась еще в течение часа при комнатной температуре, затем к ней добавлялось 10 мл 10% холодного раствора бромистоводородной кислоты. Органический слой отделен, промыт 10 мл 10% холодного раствора бромистоводородной кислоты. Кислый раствор экстрагирован хлороформом. Объединенные хлороформные растворы высушены. После удаления основной части хлороформа в вакууме к остатку добавлено 500 мл сухого эфира. Выпавшая в осадок соль промыта сухим эфиром и высушена в вакууме. Получено 3,1 г (72%) I с т. пл. 104°. Найдено %: Р 6,89; $\overline{\text{Вг}}$ 18,37. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{PBBrCl}$. Вычислено %: Р 7,22; $\overline{\text{Вг}}$ 18,63. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (бенз. кольцо и сопр. дв. св.). ТСХ, этиловый спирт: уксусная кислота—2 : 1. R_f 0,7.

Бромистый трибутил(3-хлор-1,3-бутадиенил)фосфоний (II). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 4,5 г (0,01 моля) бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутенил)фосфония и 1,5 г (0,015 моля) ТЭА получено 2,8 г (75,8%) II. Найдено %: Р 8,23; $\overline{\text{Вг}}$ 21,52. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{PBBrCl}$. Вычислено %: Р 8,39; $\overline{\text{Вг}}$ 21,65. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (сопр. дв. св.), 925, 970 (концевая дв. св.). Т. пл. определить не удалось из-за вязкости. ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода—2 : 1 : 1. R_f 0,46.

Бромистый трибутил(3-метил-1,3-бутадиенил)фосфоний (III). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 3,1 г (0,007 моля) бромистого трибутил(3-метил-4-бром-2-бутенил)фосфония и 1 г (0,01 моля) ТЭА получено 1,9 г (77,8%) III. Найдено %: Р 8,39; $\overline{\text{Вг}}$ 22,72. $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{PBBr}$. Вычислено %: Р 8,88; $\overline{\text{Вг}}$ 22,92. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1582, 1618 (сопр. дв. св.), 925, 970 (концевая дв. св.).

Бромистый трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 4,3 г (0,007 моля) бромистого трифенил(4-бром-3-метил-1-бутенил)фосфония и 1,3 г (0,013 моля) ТЭА получено 2,8 г (78%) бромистого трифенил(3-метил-1,3-бутадиенил)фосфония с т. пл. 109°. Найдено %: Р 7,75; $\overline{\text{Вг}}$ 19,56. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{PBBr}$. Вычислено %: Р 7,58; $\overline{\text{Вг}}$ 19,55. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1622 (бенз. кольцо, сопр. дв. св.). ТСХ, этиловый спирт: уксусная кислота—2 : 1. R_f 0,37.

Бромистый трифенил(1,3-бутадиенил)фосфоний (V). Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 4,1 г (0,0087 моля) бромистого трифенил(4-бром-1-бутенил)фосфония и 1,3 г (0,013 моля) ТЭА получено 3,2 г (94,1%) V. Т. пл. определить не удалось из-за гигроскопичности. Найдено %: P 7,23; $\overline{\text{Br}}$ 20,41. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{PBr}$. Вычислено %: P 7,85; $\overline{\text{Br}}$ 20,25. ИК спектр ν , см^{-1} : 1586, 1618 (бенз. кольцо и сопр. дв. св.). ТСХ, этиловый спирт: уксусная кислота: ацетон—5 : 1 : 1. R_f 0,46.

Бромистый трибутил(1,3-бутадиенил)фосфоний (VI). Из 4,2 г (0,01 моля) бромистого трибутил(4-бром-1-бутенил)фосфония и 1,5 г (0,015 моля) ТЭА получено 3,2 г (96,9%) VI. Найдено %: P 9,38; $\overline{\text{Br}}$ 23,47. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{PBr}$. Вычислено %: P 9,25; $\overline{\text{Br}}$ 23,88. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1615 (сопр. дв. св.), 930, 970 (концевая дв. св.) ТСХ, этиловый спирт: уксусная кислота: ацетон—5 : 1 : 1. R_f 0,41.

Бромистый трифенил(2-хлор-1,3-бутадиенил)фосфоний (VII). К раствору 5,8 г (0,0075 моля) бромистого 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-хлор-2-бутена в 30 мл хлороформа при перемешивании по каплям прибавлено 2,3 г (0,023 моля) ТЭА. Смесь перемешивалась 3 ч. После удаления хлороформа оставшееся вещество несколько раз промыто сухим эфиром. Из эфирного экстракта после удаления эфира получено 1,8 г (92%) трифенилфосфина с т. пл. 79—80°. Оставшийся осадок растворен в воде и несколько раз экстрагирован хлороформом. Из хлороформного экстракта соль осаждена эфиром, промыта сухим эфиром и высушена в вакууме. Получено 3 г (93,2%) VII с т. пл. 94—96°. Найдено %: P 7,20; $\overline{\text{Br}}$ 18,46. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{PBrCl}$. Вычислено %: P 7,22; $\overline{\text{Br}}$ 18,62. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1615 (бенз. кольцо и сопр. дв. св.).

Бромистый трибутил(2-хлор-1,3-бутадиенил)фосфоний (VIII). К раствору 3,9 г (0,006 моля) бромистого 1,4-ди(трибутилфосфоний)-2-хлор-2-бутена в 30 мл хлороформа при перемешивании по каплям добавлено 1,8 г (0,018 моля) ТЭА. После 3-часового перемешивания реакционная смесь несколько раз экстрагирована водой и после удаления основной части хлороформа соль осаждена эфиром, несколько раз промыта сухим эфиром и высушена в вакууме. Получено 1,8 г (81,8%) VIII. Найдено %: P 8,04; $\overline{\text{Br}}$ 21,42. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{PBrCl}$. Вычислено %: P 8,39; $\overline{\text{Br}}$ 21,65. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1576, 1620, (сопр. дв. св.), 920, 970 (концевая дв. св.). ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода—2 : 1 : 1. R_f 0,43.

Бромистый трифенил(2-метил-1,3-бутадиенил)фосфоний (IX). Опыт проведен аналогично II. Из 8,5 г (0,011 моля) бромистого 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-метил-1-бутена и 3,3 г (0,033 моля) ТЭА получено 2,6 г (90,3%) трифенилфосфина с т. пл. 79—80° и 4,3 г (95,5%) IX с т. пл. 89—90°. Найдено %: P 7,52; $\overline{\text{Br}}$ 20,26. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{PBr}$. Вычислено %: P 7,58; $\overline{\text{Br}}$ 19,56. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1582, 1612 (бензольное кольцо и сопр. дв. св.). ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода—2 : 1 : 1. R_f 0,32.

Бромистый трибутил(2-метил-1,3-бутадиенил)фосфоний (X). Опыт проведен аналогично VIII. Из 5,2 г (0,0082 моля) бромистого 1,4-ди(три-

бутилфосфоний)-2-метил-1-бутена и 2,5 г (0,025 моля) ТЭА получено 2,3 г (80,4%) X. Найдено %: P 8,56; Br 22,84. $C_{17}H_{34}PBr$. Вычислено %: P 8,88; Br 22,92. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585, 1620 (сопр. дв. св.), 920, 970 (концевая дв. св.). ТСХ, n-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода— 2:1:1. R_f 0,48.

ԶՈՒԴՈՐԴՎԱԾ ԴԻԵՆԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՓՍՐՈՆԻԱԿՈՂ ՅՈՍՅՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Թ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Մ. Ժ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Գ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Բուտադիենի, քլորոպրենի և իզոպրենի 1,4-դիբրոմիդների բազայի վրա սինթեզվել են զուգորդված դիենային խումբ պարունակող ֆոսֆոնիումային աղեր:

Յույց է տրված, որ քլորոպրենի և իզոպրենի դիպրոմ մոնոադերբ փոխադրելով արիլթիլամինի հետ առաջացնում են միացություններ, որտեղ Cl կամ CH_3 զանվում են γ -դիբրոմ, իսկ դիադերբի դիպրոմ— β -դիբրոմ:

SYNTHESIS OF PHOSPHONIUM SALTS WITH CONJUGATED DIENIC GROUPS

R. K. LULUKIAN, M. Zh. OVAKIMIAN and M. G. INJIKIAN

The synthesis of phosphonium salts with conjugated dienic groups has been realized on the basis of 1,4-dibromo derivatives of butadiene, chloroprene and isoprene.

In both cases of chloroprene and isoprene derivatives the monosalts formed interact with triethylamine forming compounds where the chloro or methyl substituents are at the γ -position while in the case of the di-salts they occupy the β -position.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, Г. А. Паносян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 474 (1981).
2. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, 34, 563 (1981).
3. E. Buchta, F. Andree, Ann., 640, 29 (1961).
4. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Б. Багдасарян, ДАН СССР, 133, 1334 (1960).