

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.241

СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ
С ПОМОЩЬЮ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. В. САЯДЯН, Г. А. МҚРТЧЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Армянской филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

В последнее время в синтезе различных классов органических соединений прочное место занял метод межфазного катализа онневыми солями [1, 2]. С его помощью удастся легко осуществить реакции нуклеофильного замещения с участием неорганических и органических ионов, с генерированием анионов из О-Н, N-Н, S-Н кислот и т. д., а также реакции циклопропилирования с генерированием карбенов.

В литературе мы не нашли данных о применении метода межфазного катализа для получения третичных фосфинов из вторичных.

В настоящем сообщении описан синтез дифенилаллил-, дифенилкротил- и дифенил-γ,γ-диметилалилфосфинов из дифенилфосфина и соответствующего галоидного 2-алкенила в среде водная щелочь—толуол. Выходы полученных третичных фосфинов в присутствии катализатора—катамина АБ, при эквимольном соотношении реагентов и температуре реакционной смеси 90—95°—63,5, 54,3 и 42,2%, соответственно. Выходы тех же продуктов в отсутствие катализатора—42, 40 и 25%, соответственно.

Дифенил-2-алкенилфосфины идентифицированы с помощью данных ИК спектров, а также температурами плавления производных (сравнением с литературными данными и отсутствием депрессии температуры плавления проб смешения с заведомо известными образцами).

Экспериментальная часть

Дифенилаллилфосфин. К интенсивно перемешиваемой при 90—95° в токе аргона смеси 12 г (0,0645 моля) дифенилфосфина, 5 г (0,0125 моля) 50% водного раствора катамина АБ и 8 мл (0,1 моля) 50% водного раствора КОН в течение 20 мин прикапывают 7,8 г (0,0645 моля) бромистого аллила в 20 мл толуола. Нагревание и перемешивание продол-

жакуют в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, органический слой отделяют, сушат над сернистым магнием и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 9,3 г (63, 5%) дифенилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/2 мм. Найдено %: С 79,30; Н 6,30. $C_{15}H_{15}P$. Вычислено %: С 79,63. Н 6,63. По данным ИК спектра, вещество содержит бензольное кольцо и незамещенную винильную группу (1595, 1640 cm^{-1}), Иодметилат, т. пл. 140° [3].

В аналогичных условиях в отсутствие катализатора выход дифенилаллилфосфина 42%.

Дифенилкротилфосфин. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 2,5 г (0,0062 моля) 50% водного раствора катамина АБ, 4 мл (0,05 моля) 50% водного раствора КОН и 6,1 г (0,032 моля) бромистого кротила получено 4,2 г (54,3%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 мм. Найдено %: С 79,7; Н 6,7. $C_{16}H_{17}P$. Вычислено %: С 80,00; Н 7,08. По данным ИК спектра, вещество содержит бензольное кольцо и дизамещенную двойную связь (1595; 1650 cm^{-1}). Оксид, т. пл. 114° [3].

В аналогичных условиях в отсутствие катализатора выход дифенилкротилфосфина 40%.

Дифенил(γ,γ-диметиаллил)фосфин. Опыт проведен аналогично предыдущему. Из 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина, 2,5 г (0,006 моля) 50% водного раствора катамина АБ, 4 мл (0,05 моля) 50% водного раствора КОН и 3,37 г (0,032 моля) γ,γ-диметиаллилхлорида получено 3,5 г (42,2%) дифенил(γ,γ-диметиаллил)фосфина с т. кип. 156—160°/2 мм. Найдено %: С 80,00; Н 7,1. $C_7H_{19}P$. Вычислено %: С 80,31; Н 7,48. По данным ИК спектра, вещество содержит бензольное кольцо и дизамещенную двойную связь (1595, 1658 cm^{-1}). Оксид, т. пл. 150° [3].

В аналогичных условиях в отсутствие катализатора выход дифенил(γ,γ-диметиаллил)фосфина 25%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабаян, Нина П. Гамбарян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1851 (1954).
2. М. Мокоша, Усп. хим., 96, 2174 (1947).
3. М. Г. Инджикян, Ж. А. Акаян, М. Ж. Овакимян, Авт. свид. СССР № 551337, Бюлл. изобр., IV, II, 1977.