

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

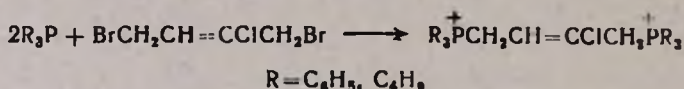
Поступило в VII: 1979

Исходя из 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена получены дифосфонные, а также монофосфонные соли с атомом хлора в  $\gamma$ -положении к фосфору и 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфонат. Осуществлены некоторые реакции нуклеофильного замещения полученных монофосфонных солей и фосфоната.

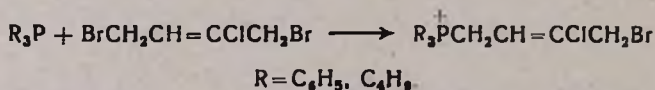
Библ. ссылок 2.

Известно [1], что третичные фосфины при взаимодействии с 1,4-хлор-2-бутеном в соотношении 2:1 гладко образуют дифосфониевые соли.

Нами установлено, что аналогично реагируют трифенил- и трибутилфосфины в спиртовом растворе с 1,4-дибром-2-хлор-2-бутеном с образованием дифосфониевых солей с  $\beta, \gamma$ -непредельным общим радикалом в схеме

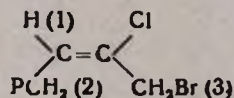


Изменением условий реакции, а именно, ее проведением: при экв. мольном соотношении реагентов в эфире были получены чистые монофосфониевые соли с атомом хлора в  $\gamma$ -положении к фосфору.



Чистота полученных соединений установлена с помощью ТСХ, а положение в них атомов хлора—с помощью данных ПМР спектров.

Образование изомера с  $\gamma$ -атомом хлора следует из анализа констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) во фрагменте



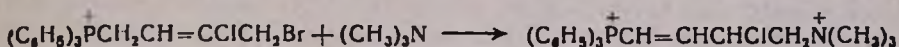
Известно [2], что КССВ между протонами 1 и 2 меняется в пределах 6—7 Гц, а между 1 и 3—1—2 Гц.

В спектре ПМР полученного нами соединения при  $\delta=2,73$  м д. наблюдается сигнал от протонов РСН<sub>2</sub> группы, расщепленный в дублет на ядре атома фосфора с КССВ 21,3 Гц, каждая линия которого дополнительно расщеплена в дублет на протоне Н(1) с КССВ 6,6 Гц. Сигнал от протонов СН<sub>2</sub>Вг группы имеет дублетную структуру за счет взаимодействия с протоном Н(1) с КССВ 2,4 Гц.

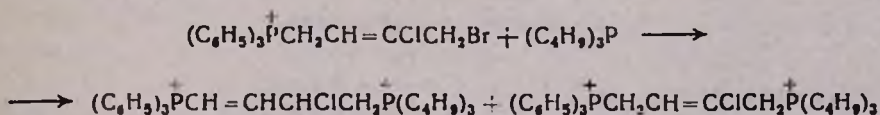
В случае образования изомера с β-атомом хлора сигнал от протонов РСН<sub>2</sub> группы имел бы такую же спектральную картину с той лишь разницей, что дублетная константа на ядре Н(1) была бы порядка 1—2 Гц, а сигнал от протонов СН<sub>2</sub>Вг группы должен был иметь дублетную структуру с КССВ порядка 6—7 Гц.

Изучен ряд реакций нуклеофильного замещения полученных монофосфониевых солей с аллильным атомом брома.

Показано, что бромистый трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфоний легко реагирует с триметиламином в метаноле, приводя к смешанной фосфониевоаммониевой соли с количественным выходом. В ИК спектре имеются поглощения, характерные для бензольного кольца и α,β-непредельной группы фосфониевого комплекса



α,β-Непредельная соль образуется, по-видимому, в результате протропной изомеризации первоначально получающейся соли с β,γ-непредельным общим радикалом. В соответствии со сказанным реакция бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с более слабым основанием—трибутилфосфином, привела к образованию смеси дифосфониевых солей по схеме

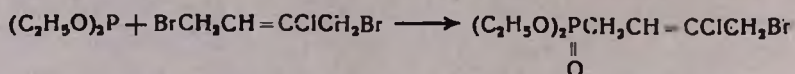


Нагреванием полученной смеси солей при 100° в течение 20 ч была получена чистая дифосфониевая соль с α,β-непредельным общим радикалом.

Сходная картина наблюдается и в случае бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония. Реакция последнего с триметиламином привела к чистой фосфониевоаммониевой соли с α,β-непредельным радикалом, а с трифенилфосфином—к смеси изомерных дифосфониевых солей.

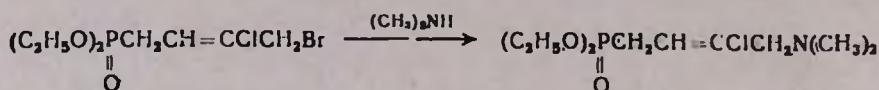
Изучено также взаимодействие 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена с триэтилфосфитом. Нагревание смеси компонентов до 140—150° в течение 7—8 ч не привело к удовлетворительным результатам. Осуществить эту реакцию удалось лишь при использовании ацетонитрила в качестве растворителя. Максимальные выходы (65—66%) фосфоната получаются при

нагревании компонентов в ацетонитриле при 70—75° в течение 20 ч. Более длительное нагревание приводит к смолообразованию.

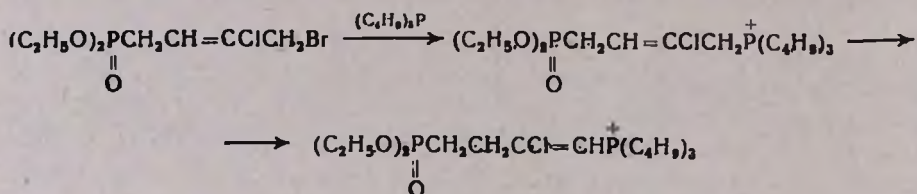


Строение полученного 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР спектров, свидетельствующими о протекании реакции за счет атома брома, более удаленного от атома хлора.

Изучены реакции полученного фосфоната с некоторыми аминами и фосфинами. Показано, что его взаимодействие с 4-кратным мольным количеством диметиламина в эфире при комнатной температуре приводит к образованию продукта нуклеофильного замещения—0,0-диэтил-3-хлор-4-диметиламино-2-бутенилфосфоната.



Нуклеофильное замещение имеет место и в случае трибутилфосфина. При этом образуется смесь фосфонатофосфониевых солей с  $\alpha$ , $\beta$ - и  $\beta$ , $\gamma$ -непредельными группами.



### Экспериментальная часть

ТСХ проводилась на пластинке марки «Silufol».

**Бромистый 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-хлор-2-бутен.** К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 10 мл абс. этанола, прикапано 1,2 г (0,005 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена, и смесь оставлена на 2 дня. Растворитель удален при пониженном давлении, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 3,6 г (94,7%) бромистого 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-хлор-2-бутена, т. пл. 178—180°. Найдено %: Br 21,05.  $C_{40}H_{35}P_2Br_2Cl$ . Вычислено %: Br 20,71. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1650 (дв. связь). ТСХ, *n*-бутиловый спирт : уксусная кислота : вода, 2 : 1 : 1,  $R_f$  0,47.

**Бромистый 1,4-ди(трибутилфосфоний)-2-хлор-2-бутен.** К 4,3 г (0,021 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 мл абс. этанола, в токе аргона прикапано 2,6 г (0,0105 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена, и смесь оставлена на 3 дня. Растворитель удален при пониженном давлении, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 6,8 г

(98,5%) бромистого 1,4-ди(трибутилфосфоний) 2-хлор-2-бутена. Найдено %:  $\overline{\text{Br}}$  24,98.  $\text{C}_{28}\text{H}_{59}\text{P}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ . Вычислено %:  $\overline{\text{Br}}$  24,52. Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (дв. связь). ТСХ, уксусная кислота: бутиловый спирт: вода, 1:2:1,  $R_f$  0,64.

**Бромистый трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфоний.** К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 15 мл абс. эфира, прикапано 2,5 г (0,01 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена. На следующий день образовавшийся осадок отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 5 г (98%) бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с т. пл. 134–136°. Найдено %: С 51,64; Н 3,92; Р 6,06.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{PBr}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 51,71; Н 3,91; Р 6,07. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1650 (дв. связь). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 3,9 д. ( $\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $J = 2,0$  Гц), 4,44 д. д. ( $\text{PCH}_2$ ,  $J_1^{\text{PH}} - ^1\text{H} = 16,2$  Гц и  $J_2^{\text{PH}} - ^1\text{H} = 6,7$  Гц), протон =СН группы — мультиплет при  $\delta = 6,09$  м. д., протоны  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  группы — уширенный сигнал при  $\delta = 7,36$  м. д. ТСХ, этанол: уксусная кислота, 2:1,  $R_f$  0,7.

**Бромистый трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфоний.** К 3,2 г (0,016 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 мл абс. эфира, в токе аргона, прикапано 4 г (0,016 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена. На следующий день выпавший осадок отфильтрован, тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 7,1 г (98,5%) бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония. Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности. Найдено %: С 42,30; Н 6,94; Р 6,50.  $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{PBr}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 42,61; Н 7,10; Р 6,88. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1650 (дв. связь). ТСХ *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 2:1:1,  $R_f$  0,62.

**Взаимодействие бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с триметиламином.** К 0,5 г (0,001 моля) бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония, растворенного в 5 мл абс. этанола, добавлено 0,001 моля триметиламина в 5 мл абс. этанола. На следующий день этанол удален в вакууме, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 0,55 г (98,4%) бромистого 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-триметиламмоний-1-бутена с т. пл. 105–106°. Найдено %:  $\overline{\text{Br}}$  28,48.  $\text{C}_{25}\text{H}_{39}\text{Br}_2\text{PClN}$ . Вычислено %:  $\overline{\text{Br}}$  28,09. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1620 (С=С дв. связь, сопряж. с  $\text{P}^+$ ). ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 2:1:1,  $R_f$  0,48.

**Взаимодействие бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с трибутилфосфином.** К 1,8 г (0,0035 моля) бромистого трифенил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония, растворенного в 5 мл метанола, в токе аргона прикапано 0,7 г (0,0035 моля) трибутилфосфина. На следующий день метанол удален, остаток тщательно промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 2,4 г (96,3%) смеси бромистых солей 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-трибутилфосфоний-1-бутена и 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-трибутилфосфоний-2-бутена. Найдено %:

$\overline{\text{B}}_{\text{г}} 22,45$ .  $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ . Вычислено %:  $\overline{\text{B}}_{\text{г}} 22,45$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590

(бенз. кольцо), 1620 ( $\text{C}=\text{C}$  дв. связь, сопряж. с  $\text{P}^+$ ), 1650 (дв. связь).

*Изомеризация.* Полученная в предыдущем опыте смесь солей нагревалась 20 ч при  $100^\circ$ . Получен чистый бромистый 1-трифенилфосфоний-3-хлор-4-трибутилфосфоний-1-бутен с т. пл.  $150^\circ$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ :

1590 (бенз. кольцо), 1620 ( $\text{C}=\text{C}$  дв. связь, сопряж. с  $\text{P}^+$ ). ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 2:1:1,  $R_f$  0,52.

*Взаимодействие бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с триметиламином.* К хлороформному раствору 2 г (0,0044 моля) бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония добавлено 0,0044 моля триметиламина в 5 мл хлороформа. После удаления растворителя остаток тщательно промыт сухим эфиром, высушен в вакууме. Получено 2,2 г (98,2%) бромистого 1-трибутилфосфоний-3-хлор-4-триметиламмоний-1-бутена. Найдено %: С 44,50; Н 7,96; Р 5,57;  $\overline{\text{B}}_{\text{г}} 31,44$ .  $\text{C}_{19}\text{H}_{41}\text{PBr}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 44,74; Н 8,04; Р 6,08,  $\overline{\text{B}}_{\text{г}} 31,40$ . ИК

спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{C}=\text{C}$  дв. связь, сопряж. с  $\text{P}^+$ ). ТСХ, *n*-бутиловый спирт: уксусная кислота: вода, 2:1:1,  $R_f$  0,72.

*Взаимодействие бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония с трифенилфосфином.* К 2,7 г (0,006 моля) бромистого трибутил(3-хлор-4-бром-2-бутен)илфосфония, растворенного в 10 мл абс. этанола, добавлено 1,6 г (0,006 моля) трифенилфосфина, растворенного в 5 мл этанола. Через 2 дня растворитель удален, остаток промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 4,2 г (98,2%) смеси бромистых солей 1-трифенилфосфоний-2-хлор-4-трибутилфосфоний-2-бутена и 1-трифенилфосфоний-2-хлор-4-трибутилфосфоний-1-бутена. Найдено %: С 57,54; Н 7,53; Р 7,04;  $\overline{\text{B}}_{\text{г}} 22,04$ .  $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{P}_2\text{Br}_2\text{Cl}$ . Вычислено %: С 57,26; Н 6,59; Р 8,70;  $\overline{\text{B}}_{\text{г}} 22,45$ . ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1590 (бенз. кольцо), 1620

( $\text{C}=\text{C}$  дв. связь, сопряж. с  $\text{P}^+$ ), 1650 (дв. связь).

*Взаимодействие триэтилфосфита с 1,4-дибром-2-хлор-2-бутеном.* Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 12,4 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена в 10 мл ацетонитрила нагревалась при  $70-75^\circ$  20 ч. После удаления растворителя остаток перегнан в вакууме. Перегонкой получено 10,2 г (66,8%) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната с т. кип.  $121^\circ/1 \text{ мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,5022. Найдено %: С 31,60; Н 5,30; Р 8,95.  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{PO}_3\text{BrCl}$ . Вычислено %: С 31,42; Н 4,91; Р 10,14. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1250—1270 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1655 ( $\text{C}=\text{C}$  дв. связь). ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,32 т. (6H,  $J=7,2 \text{ Гц}$ ), 2,73 д. д. (2H,  $J_1=21,3$ ,  $J_2=6,6 \text{ Гц}$ ), 4,04 псевдо кв. (4H,  $J=7,2 \text{ Гц}$ ), 4,28, уш. сигнал (2H), 6,15 уш. квадруплет (1H,  $J=6,6 \text{ Гц}$ ).

*Взаимодействие 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната с диметиламином.* К 3 г (0,01 моля) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната добавлено 0,04 моля диметиламина в 15 мл сухого эфира. После стояния смеси в течение 5 дней осадок отфильтрован, фильтрат

перегонан. После удаления растворителя перегонкой в вакууме получено 1,7 г (63%) 0,0-диэтил-3-хлор-4-диметиламино-2-бутенилфосфоната с т. кип. 136—138°/1 мм. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1260 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1660 (дв. связь). Найдено %: С 44,10; Н 8,16.  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{PO}_3\text{NCl}$ . Вычислено %: С 44,52; Н 7,79.

**Взаимодействие 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната с трибутилфосфином.** К 1,9 г (0,0064 моля) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната добавлено в токе аргона 1,3 г (0,0064 моля) трибутилфосфина, растворенного в 10 мл сухого эфира. Выпавший осадок отфильтрован, промыт сухим эфиром и высушен в вакууме. Получено 2,2 г (67,7%) смеси бромистых солей трибутил(2-хлор-4-диэтилфосфоно-1-бутен)илфосфония и трибутил(2-хлор-4-диэтилфосфоно-2-бутен)илфосфония. Найдено %: С 47,80; Н 8,75; Р 11,54; Br 16,08.  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{O}_3\text{BrCl}$ . Вычислено %: С 47,29; Н 8,27; Р 12,21; Br 15,76. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1265 ( $\text{P}=\text{O}$ ), 1620 ( $\text{C}=\text{C}$  дв. связь, сопряж. с  $\text{P}^+$ ) и 1660 (дв. связь).

# 1,4-ԴԻԲՐՈՄ-2-ԺԼՈՐ-2-ԲՈՒՏԵՆԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՍՏԱՑՎԱԾ ՅՈՍՅՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ՅՈՍՅՈՆԱՏԻ ՌԵԱԿՏԻՆԵՐԸ

Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Մ. Ժ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ, Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Գ. ԻՆՅԻԿՅԱՆ

1,4-Դիբրոմ-2-քլոր-2-բուտենից ստացվել են դիֆոսֆոնիումային աղեր և  $\gamma$ -դիբրոմ քլոր պարունակող մոնոֆոսֆոնիումային աղեր, ինչպես նաև 0,0-դիէթիլ-3-քլոր-4-բրոմ-2-բուտենիլֆոսֆոնատ: Իրականացվել են ստացված մոնոֆոսֆոնիումային աղերի և ֆոսֆոնատի նուկլեոֆիլ տեղակալման մի շարք ուսումնասիրություններ:

## REACTIONS OF PHOSPHONIUM SALTS AND PHOSPHONATE OBTAINED ON THE BASIS OF 1,4-DIBROMO-2-CHLORO-2-BUTENE

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

Diphosphonium salts and monophosphonium salts with a chlorine atom at the  $\gamma$ -position, as well as 0,0-diethyl-3-chloro-4-bromo-2-butenyl-phosphonate have been obtained from 1,4-dibromo-2-chloro-2-butene. Several nucleophilic substitution reactions of the mentioned monophosphonium salts and phosphonate have been realized.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. N. Mc Donald, T. W. Campbell, J. Org. Chem., 24, 1969 (1959).
2. Дж. Эмсли, Дж. Финей, Л. Сатклиф, Спектроскопия ЯМР высокого разрешения, т. 2, Изд. «Мир», М., 1969.