

УДК 546.18+547.315.2

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ И ЭФИРОВ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ С СОПРЯЖЕННОЙ ДИЕНОВОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Р. К. ЛУЛУКЯՆ, М. Ж. ОВАКИМЯՆ и М. Г. ИНДЖИКՅԱՆ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 IX 1980

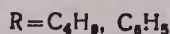
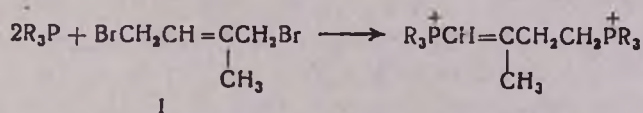
Осуществлен синтез моно- и дифосфониевых солей, а также диэтилового эфира фосфоновой кислоты на основе 1,4-дибром-2-метил-2-бутена. Дегидробромированием последнего получен 0,0-диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфонат, а взаимодействием третичных фосфинов с β-алленовыми галогенидами—четвертичные фосфониевые соли с сопряженной диеновой группировкой.

Библ. ссылок 5.

В предыдущем сообщении был описан синтез моно- и дифосфониевых солей, а также диэтилового эфира соответствующей фосфоновой кислоты из дибромидов хлоропрена—1,4-дибром-2-хлор-2-бутена [1].

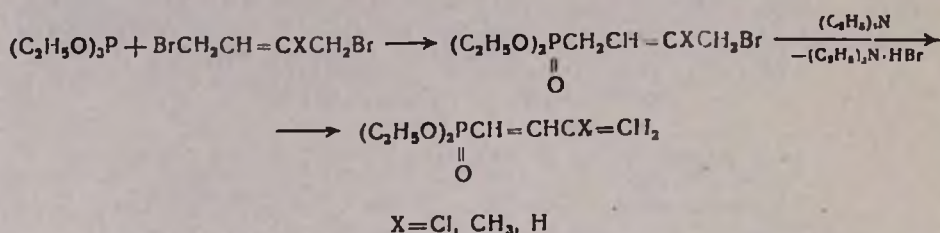
В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено поведение третичных фосфинов и триэтилфосфита по отношению к 1,4-дибром-2-метил-2-бутену (I).

Исследования показали, что и в этом случае взаимодействие дибромидов с двойным молярным количеством трифенил- и трибутилфосфинов в спиртовом растворе приводит к образованию дифосфониевых солей с той лишь разницей, что в этих соединениях двойная связь находится не в β,γ-, а в α,β-положении по отношению к фосфору. Полученные данные свидетельствуют о прототропной изомеризации.

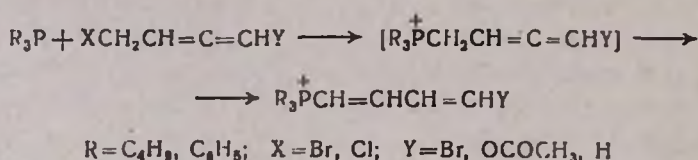


Интересно, что реакция того же дибромидов с эквимольным количеством трибутилфосфина в сухом эфире привела к β,γ-непредельной соли с δ-атомом брома.

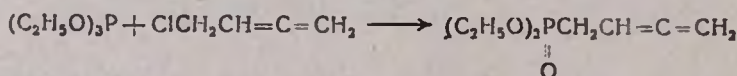
Реакции 1,4-дибром-2-бутена и 1,4-дибром-2-метил-2-бутена с триэтилфосфитом привели к образованию эфиров соответствующих фосфоновых кислот. Полученные фосфонаты с аллильным атомом брома оказались удобными реагентами для получения 1,3-диенфосфонатов, могущих представить интерес для получения огнестойких полимеров и антипиреновых добавок. Переход к ним был осуществлен дегидробромированием под действием триэтиламина в хлороформе при 0°.



Чрезвычайная склонность фосфониевых солей к прототропной изомеризации [2] позволила нам осуществить синтез ряда соединений с сопряженной диеновой группировкой исходя из алленовых галогенидов. Так, взаимодействием трифенил- и трибутилфосфинов с 1,4-дибром- и 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиенами были получены соответственно бромистые соли 4-бром- и 4-ацетоксн-1,3-бутадиенилфосфония, с 1-хлор-2,3-бутадиеном—хлористые соли 1,3-бутадиенилфосфония [3]. Реакция протекает по схеме



Показано, что в отличие от фосфинов триэтилфосфит реагирует с 1-хлор-2,3-бутадиеном в основном без последующей прототропной изомеризации с образованием соответствующего алленового фосфоната с небольшой примесью сопряженного диенового изомера. Попытки перевести эту смесь в соединение с сопряженной диеновой группировкой не увенчались успехом.



Экспериментальная часть

1. Взаимодействие трифенилфосфина с 1,4-дибром-2-метил-2-бутеном (I) в метаноле. К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 20 мл метанола, прикапывали 1,1 г (0,005 моля) I. На следующий день метанол удаляли в вакууме водоструйного насоса, остаток тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 3,0 г (81%)

бромистого 1,4-ди(трифенилфосфоний)-2-метил-1-бутена с т. пл. 119—120°. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,41. $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{P}_3\text{Br}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 21,27. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1595 (бенз. кольцо), 1625 ($\text{C}=\text{C}$ св. в α -полож. к фосфору). ТСХ, силуфол, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$, R_f 0,47.

2. *Взаимодействие трибутилфосфина с I в метаноле.* К 4,4 г (0,022 моля) трибутилфосфина, растворенного в 20 мл метанола, в токе азота прикапывали 2,5 г (0,011 моля) I. На следующий день метанол удаляли в вакууме водоструйного насоса, остаток тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 6,8 г (98,6%) бромистого 1,4-ди(трибутилфосфоний)-2-метил-1-бутена. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 25,30. $\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{P}_3\text{Br}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 25,31. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{C}$ св. в α -полож. к фосфору). ТСХ, силуфол, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}=2:1:1$, R_f 0,66.

3. *Взаимодействие трибутилфосфина с I.* К 7,1 г (0,035 моля) трибутилфосфина, растворенного в 30 мл абс. эфира, прикапывали в токе азота 8,0 г (0,035 моля) I. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получено 13,1 г (86,7%) бромистого трибутил(3-метил-4-бром-2-бутен)илфосфония. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 19,04. $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{PBr}_2$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 18,60. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$ св. в β,γ -полож. к фосфору).

4. *Взаимодействие триэтилфосфита с I.* Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 11,4 г (0,05 моля) I в 15 мл ацетонитрила кипятили при 70° 25 ч. После удаления ацетонитрила остаток перегоняли в вакууме. Перегонкой получено 8,8 г (61,7%) 0,0-диэтил-3-метил-4-бром-2-бутенилфосфоната с т. кип. 122—124°/1—2 мм, n_D^{20} 1,4901, d_4^{20} 1,1021. Найдено %: C 38,82; H 7,01; P 10,86. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{PO}_3\text{Br}$. Вычислено %: C 37,89; H 6,31; P 10,87. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1260 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$).

5. *Взаимодействие триэтилфосфита с 1,4-дибром-2-бутеном.* Смесь 5,0 г (0,03 моля) триэтилфосфита и 6,4 г (0,03 моля) 1,4-дибром-2-бутена в 5 мл ацетонитрила нагревали при 70° 20 ч. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,0 г (36,9%) 0,0-диэтил-4-бром-2-бутенилфосфоната с т. кип. 130—132°/2 мм, n_D^{20} 1,4901, d_4^{20} 1,3528. Найдено %: C 34,91; H 6,39; P 10,81. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{PO}_3\text{Br}$. Вычислено %: C 35,42; H 5,90; P 11,44. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1255 ($\text{P}=\text{O}$), 1662 ($\text{C}=\text{C}$).

6. *0,0-Диэтил-1,3-бутадиенилфосфонат.* а) К 4,1 г (0,015 моля) 0,0-диэтил-4-бром-2-бутенилфосфоната прикапывали 3 г (0,03 моля) триэтиламина в 15 мл абс. этанола. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме в присутствии небольшого количества гидроксона. Получено 1,7 г (60,7%), 0,0-диэтил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. 86—87°/2 мм, n_D^{20} 1,4728, d_4^{20} 1,0465 [4]. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1260 ($\text{P}=\text{O}$), 1580, 1612 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.), 920, 955 (незам. вин. гр.).

б). Смесь 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита и 10,7 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-бутена в 10 мл ацетонитрила нагревали при 70° 20 ч. После

охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляли 10,1 г (0,1 моля) триэтиламина и смесь оставляли на несколько часов. Выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме в присутствии небольшого количества гидрохинона. Получено 3,5 г (36,8%) 0,0-диэтил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-87^{\circ}/2$ мм, n_D^{20} 1,4728, d_4^{20} 1,0465. Найдено %: С 50,27; Н 7,82; Р 16,96.

7. 0,0-Диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфонат. а). Опыт проводился аналогично 6а. Из 6,8 г (0,024 моля) 0,0-диэтил-3-метил-4-бром-2-бутенилфосфоната и 4,8 г (0,048 моля) триэтиламина в 25 мл этанола получено 2,2 г (46%) 0,0-диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-86^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4768, d_4^{20} 1,0415 [5]. Найдено %: С 52,84; Н 8,33; Р 15,11. $C_8H_{11}PO_3$. Вычислено %: С 52,94; Н 8,33; Р 15,19. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1578, 1617 ($C=C$ св. сопряж.), 930, 965 (незам. вин. гр.).

б) Опыт проводился аналогично 6б. Из 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита, 11,4 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена и 7,2 г (0,07 моля) триэтиламина в 20 мл ацетонитрила получено 3,2 г (31%) 0,0-диэтил-3-метил-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $94-95^{\circ}/2$ мм.

8. 0,0-Диэтил-3-хлор-1,3-бутадиенилфосфонат. а) Опыт проводился аналогично 6а. Из 6,1 г (0,02 моля) 0,0-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната, 4,0 г (0,04 моля) триэтиламина в 30 мл этанола получено 2,1 г (46,8%) 0,0-диэтил-3-хлор-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-86^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,1204. Найдено %: С 42,53; Н 6,59; Р 13,59. $C_8H_{14}PO_3Cl$. Вычислено %: С 42,76; Н 6,23; Р 13,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1576, 1619 ($C=C$ св. сопряж.), 930, 970 (незам. вин. гр.).

б). Опыт проводился аналогично 6б. Из 8,3 г (0,05 моля) триэтилфосфита, 12,4 г (0,05 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена в 30 мл ацетонитрила и 7,1 г (0,07 моля) триэтиламина получено 3,5 г (31,2%) 0,0-диэтил-3-хлор-1,3-бутадиенилфосфоната с т. кип. $85-87^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,4850, d_4^{20} 1,1204. Найдено %: С 43,45; Н 6,60; Р 13,55. $C_8H_{14}PO_3Cl$. Вычислено %: С 42,76; Н 6,23; Р 13,80. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1578, 1620 ($C=C$ св. сопряж.), 930, 970 (незам. вин. гр.).

9. Взаимодействие триэтилфосфита с 1-хлор-2,3-бутадиеном. Смесь 3,3 г (0,02 моля) триэтилфосфита и 1,8 г (0,02 моля) 1-хлор-2,3-бутадиена в 5 мл ацетонитрила нагревали при 70° 70 ч, затем перегоняли. После удаления растворителя перегонкой остатка в вакууме получено 1,3 г (34,2%) смеси 0,0-диэтил-2,3-бутадиенилфосфоната и 0,0-диэтил-1,3-бутадиенилфосфоната, перегнавшейся при $75-78^{\circ}/1$ мм. Найдено %: С 50,38; Н 7,60; Р 16,03. $C_8H_{15}PO_3$. Вычислено %: С 50,52; Н 7,89; Р 16,31. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1260 ($P=O$), 1965 (аллен), 1585, 1605 ($C=C$ св. сопр., очень слабо).

10. Хлористый трифенил-1,3-бутадиенилфосфоний. Смесь 7,9 г (0,03 моля) трифенилфосфина, растворенного в 25 мл сухого бензола, и

2,7 г (0,03 моля) 1-хлорбутадиена-2,3 нагревали при 80° 70 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 7,7 г (73,2%) хлористого трифенилбутадиен-1,3-илфосфония. Найдено %: Р 7,92; $\overline{\text{Cl}}$ 10,03. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{PCl}$. Вычислено %: Р 8,84; $\overline{\text{Cl}}$ 10,12. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1625 (бенз. кольцо и $\text{C}=\text{C}$ сопр.). При попытке определения температуры плавления выше 81° разлагается.

11. *Хлористый трибутил-1,3-бутадиенилфосфоний*. Смесь 3,6 г (0,018 моля) трибутилфосфина в 10 мл сухого бензола и 1,6 г (0,018 моля) 1-хлорбутадиена-2,3 нагревали в непрерывном токе азота при 80° 35 ч. Бензол отгоняли, остаток промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получено 5,1 г (98%) хлористого трибутилбутадиен-1,3-илфосфония. Найдено %: Р 10,50; $\overline{\text{Cl}}$ 12,20. $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{PCl}$. Вычислено %: Р 10,67; $\overline{\text{Cl}}$ 12,23. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610—1615 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности.

12. *Взаимодействие трифенилфосфина с 1,4-дибром-1,2-бутадиеном*. К 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина, растворенного в 15 мл абс. эфира, прикапывали 2,1 г (0,01 моля) 1,4-дибром-1,2-бутадиена. На следующий день образовавшийся осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, переосаждали эфиром из хлороформа и сушили в вакууме. Получено 4,4 г (93%) бромистого трифенил(4-бром-1,3-бутадиенил)фосфония. Найдено %: Р 6,59; $\overline{\text{Br}}$ 16,28. $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{PBr}_2$. Вычислено %: Р 6,54; $\overline{\text{Br}}$ 16,87. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж. и бенз. кольцо). Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности.

13. *Взаимодействие трибутилфосфина с 1,4-дибром-1,2-бутадиеном*. К 8,1 г (0,04 моля) трибутилфосфина, растворенного в 25 мл абс. эфира, в токе азота прикапывали 8,5 г (0,04 моля) 1,4-дибром-1,2-бутадиена. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, переосаждали эфиром из хлороформа и сушили в вакууме. Получено 15,8 г (94,8%) бромистого трибутил(4-бром-1,3-бутадиенил)фосфония. Найдено %: Р 7,58; $\overline{\text{Br}}$ 19,01. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{PBr}_2$. Вычислено %: Р 7,49; $\overline{\text{Br}}$ 19,32. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1575, 1620 ($\text{C}=\text{C}$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за вязкости.

14. *Взаимодействие трифенилфосфина с 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиеном*. Опыт проводился аналогично 12. Из 2,6 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 20 мл абс. эфира и 1,9 г (0,01 моля) 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиена получено 4,3 г (95,5%) бромистого трифенил(4-ацетокси-1,3-бутадиенил)фосфония. Найдено %: Р 6,35; $\overline{\text{Br}}$ 17,12. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{PO}_2\text{Br}$. Вычислено %: Р 6,88; $\overline{\text{Br}}$ 17,66. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1590, 1620 (бенз. кольцо, $\text{C}=\text{C}$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за гигроскопичности.

15. *Взаимодействие трибутилфосфина с 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиеном*. Опыт проводился аналогично 13. Из 2,3 г (0,011 моля) трибутилфосфина в 20 мл абс. эфира и 2,1 г (0,011 моля) 4-бром-1-ацетокси-1,2-бутадиена получено 4,3 г (97,7%) бромистого трибутил(4-ацетокси-1,3-бу-

тадиенил)фосфония. Найдено %: P 7,27; Br 20,03. $C_{18}H_{34}PO_2Br$. Вычислено %: P 7, 88; Br 20,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1576, 1622 ($C=C$ сопряж.). Температуру плавления определить не удалось из-за вязкости.

ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻԷԹԻԼՖՈՍՖԻՏԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
ԻԶՈՊՐԵՆԻ ԵՎ ԲԼՈՐՈՊՐԵՆԻ 1,4-ԴԻԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Մ. Ժ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Զ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

1,4-Դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտենի բաղալի վրա սինթեզվել են մոնո- և դի-ֆոսֆոնիումային աղեր, ինչպես նաև դիէթիլֆոսֆոնատ, վերջինիս դեհիդրո-բրոմացումից ստացվել է դիէթիլ-3-մեթիլ-1,3-բուտադիենիլֆոսֆոնատ, իսկ երրորդային ֆոսֆինների և ալենային հալոգենիդների փոխազդեցությունից՝ դուգորդված դիենային խումբ պարունակող շորորդային ֆոսֆոնիումային աղեր:

THE INTERACTION OF TERTIARY PHOSPHINES
AND TRIETHYLPHOSPHITE WITH 1,4-DIBROMIDES
OF ISOPRENE AND CHLOROPRENE

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

The synthesis of mono- and diphosphonium salts, as well as of diethyl phosphonate has been realized on the basis of 1,4-dibromo-2-methyl(chloro)-2-butenes.

Further diethyl phosphonate was dehydrobrominated into diethyl 3-methyl-1,3-butadiene-phosphonate. It has been shown that tertiary phosphines form phosphonium salts with conjugated dienic groups with β -allenyl halides.

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. М. Ж. Овакимян, Р. К. Лулукян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 30, 320 (1977).
3. М. Ж. Овакимян, Р. К. Лулукян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. № 763353 (1980), Бюлл. изобр. № 23 (1980).
4. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 923.
5. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 927.