

а в случае «б»—1 : 6. При охлаждении реакционную смесь нейтрализовали поташом, экстрагировали эфиром и перегоняли. Физические константы и спектральные данные продуктов идентичны описанным выше для смеси II с III, полученных при длительном стоянии IIб и IIв.

ՉՀԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐ

LXXXIX. ԱԻԼ- ԵՎ ՊՐՈՊԵՆԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՆՈՐ ՄԻՆԹԵԶ

Տ. Տ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ Ե Շ. Հ. ԲԱԴԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ալիլկարբինոլի և նրա տեղակալված անալոգների օքսիդացումը պիրիդինիոմքլորոքրոմատով: Ցույց է տրված, որ մեթիլից տարբեր տեղակալիչների դեպքում ալիլկետոնները ստացվում են բարձ ելքերով: Վերջիններս երկար պահելուց իզոմերվում են պրոպենիլկետոններին: Իրականացված է ալիլկետոնների իզոմերումը 5% ծծմբական թթվի ազդեցությամբ:

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

LXXXIX. A NOVEL SYNTHESIS OF ALLYL AND PROPENYL KETONES

T. T. MINASSIAN, P. S. KINOYAN and Sh. O. BADANIAN

The oxidation of Allylcarbinols and its substituted analogs with pyridinium chlorochromate has been studied. Isomerization of allyl ketones with 5% H_2SO_4 has been realized.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Т. Т. Минасян, Ф. С. Киноян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 35, 448 (1982).
2. С. Д. Мехтиев, М. К. Мамедов, В. С. Алиев, Н. Т. Султанов, Н. М. Гусейнов, Ф. А. Мамедов, Т. П. Попова, М. М. Алиев, Авт. свид. СССР № 292947 (год) Бюлл. изобр. № 5 (1971).
3. M. S. Newman, W. T. Booth. J. Am. Chem. Soc., 67, 154 (1945).
4. A. L. Wilds, S. Dierassi, J. Am. Chem. Soc., 68, 1715 (1946).
5. P. S. Stutsman, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 61, 3306 (1939); Sprague, H. Adams, J. Am. Chem. Soc., 56, 2670 (1934).

Армянский химический журнал, т. 35, № 9, стр. 583—587 (1982 г.)

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

О РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АДДУКТА
ТРИБУТИЛФОСФИНА С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

Г. Г. МИНАСЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

На основании данных ЯМР P^{31} , величин дипольного момента и молекулярного веса сделано заключение о том, что образующиеся при взаимодействии алкоксиацетиленов с трибутилфосфином аддукты имеют фосфорановую структуру с пятикова-

с выходом 68%. Из эфирного раствора получено обратно 76% иллада. Аналогичная картина получается при сравнении А с трибутилфосфином. В качестве продуктов реакции с бромистым аллилом в этом случае было выделено 67% продукта алкилирования бетаина и 11% бромистого трибутилаллилфосфония. Противоположные результаты были получены при сравнении аддукта А с трифенилметилидом, трифенилаллиллидом и малонатом натрия. Во всех трех случаях были выделены исключительно продукты алкилирования не А, а конкурентных соединений с выходами 77, 52 и 70%, соответственно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что аддукт трибутилфосфина с этоксиацетиленом по своей реакционной способности среди сравниваемых соединений занимает промежуточное положение между трибутилфосфином и трифенилаллиллидом.

В продолжение исследований интересно было изучить поведение аддукта А по отношению к бромистому аллилу в присутствии эквимольного количества малонового эфира. Можно было ожидать, что в результате равновесной переанионизации получится в основном продукт алкилирования малонового эфира. Однако неожиданным образом в результате реакции в основном получился продукт алкилирования А (84,6%) наряду с 14,5% аллилмалонового эфира. Полученные данные могут быть объяснены большей скоростью алкилирования А по сравнению со скоростью анионизации.

Экспериментальная часть

Взаимодействие смеси аддукта А и трифенилкарбэтоксиметилида с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,2 г (0,006 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,006 моля) этоксиацетилена [1], и 2,1 г (0,006 моля) трифенилкарбэтоксиметилида в 20 мл сухого бензола в токе аргона прикапывали 0,7 г (0,006 моля) бромистого аллила. На следующий день бензол отгоняли, остаток многократно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 1,6 г (67,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: \overline{Vg} 21,10. $C_{19}H_{38}POVg$. Вычислено %: \overline{Vg} 20,35, ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1610 (α, β -двойн. св.), 1640 (β, γ -двойн. св.), 3090 (незам. вин. гр.). Из объединенных эфирных вытяжек обратно получили 1,5 г (76,2%) трифенилкарбэтоксиметилида с т. пл. 116—117°.

Взаимодействие смеси аддукта А и трибутилфосфина с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,7 г (0,008 моля) трибутилфосфина, 0,6 г (0,008 моля) этоксиацетилена и 1,7 г (0,008 моля) трибутилфосфина в токе аргона, прикапывали 1 г (0,008 моля) бромистого аллила. При этом наблюдали саморазогревание. Через полчаса выпавшую соль отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме до постоянного веса. Получали 2,1 г (66,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: \overline{Vg} 19,88. $C_{19}H_{38}POVg$. Вычислено %: \overline{Vg} 20,35. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1600 (α, β -непредельная св.), 1635 (β, γ -двойн. св.), 3080 (незам. вин. пр.). На следующий день из эфирных экстрактов выделили 0,3 г (11,2%) бромисто-

го трибутилаллилфосфония. Найдено %: \bar{V}_g 24,86. $C_{15}H_{32}POVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 24,77. ИК спектр, $\nu, см^{-1}$: 1635 (β, γ -двойн. св.) и 3080 (незам. вин. гр.).

Взаимодействие аддукта А и трифенилаллилидида с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,2 г (0,006 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,006 моля) этоксиацетилен, и 1,8 г (0,006 моля) трифенилаллилидида прикапывали 0,7 г (0,006 моля) бромистого аллила. На следующий день выпавший осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 1,3 г (52,3%) бромистого трифенил-1-винил-3-бутенилфосфония. Найдено %: \bar{V}_g 19,09. $C_{24}H_{24}POVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 18,91. ИК спектр, $\nu, см^{-1}$: 1595 (бензольное кольцо), 1635 (аллильн. двойн. св.) и 3085 (незам. вин. гр.). К эфирному раствору прибавляли еще 0,7 г (0,006 моля) бромистого аллила и смесь кипятили 1 ч. Выпавший осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 1,4 г (60,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: \bar{V}_g 20,28. $C_{19}H_{38}POVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 20,35. ИК спектр, $\nu, см^{-1}$: 1605 (α, β -двойн. св.), 1635 (аллильная двойн. св.), 3080 (незам. вин. гр.).

Взаимодействие смеси аддукта А и трифенилметилидида с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,3 г (0,0066 моля) трибутилфосфина и 0,5 г (0,0066 моля) этоксиацетилен, и 1,8 г (0,0066 моля) трифенилфосфонийметилидида в сухом эфире в токе аргона прибавляли 0,8 г (0,0066 моля) бромистого аллила. На следующий день образовавшийся осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 2 г (76,8%) бромистого трифенил-3-бутенилфосфония. Найдено %: \bar{V}_g 21,18. $C_{22}H_{22}POVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 20,15. ИК спектр, $\nu, см^{-1}$: 1590 (бензольное кольцо), 1640 (аллильная двойн. св.).

К эфирному раствору прибавляли еще 0,8 г (0,0066 моля) бромистого аллила. Выпавший осадок отделяли, тщательно промывали эфиром и сушили в вакууме. Получили 1,8 г (72%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: \bar{V}_g 21,20. $C_{19}H_{38}POVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 20,35. ИК спектр, $\nu, см^{-1}$: 1615 (α, β -двойн. св.), 1640 (аллильная двойн. св.), 3080 (незамещенная вин. гр.).

Взаимодействие аддукта А и малоната натрия с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 2,3 г (0,011 моля) трибутилфосфина и 0,8 г (0,011 моля) этоксиацетилен, и 2,1 г (0,011 моля) малоната натрия, полученного из 1,8 г (0,011 моля) малонового эфира и 0,3 г (0,011 моля) натрия, в сухом эфире в токе аргона прикапывали 1,4 г (0,011 моля) бромистого аллила. Образовавшийся осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 0,9 г (20,8%) бромистого трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония. Найдено %: \bar{V}_g 21,15. $C_{19}H_{38}POVg$. Вычислено %: \bar{V}_g 20,35. ИК спектр, $\nu, см^{-1}$: 1610 (α, β -двойн. св.), 1640 (β, γ -двойн. св.), 3080 (незам. вин. гр.).

Из соединенных эфирных вытяжек получили 1 г вещества, представляющего, по данным ГЖХ, смесь 0,4 г (20%) моноаллилмалонового эфира и 0,6 г (25%) диаллилмалонового эфира.

Взаимодействие аддукта А и малонового эфира с бромистым аллилом. К смеси аддукта А, полученного из 1,3 г (0,0066 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,0066 моля) этоксиацетилена, и 1,1 г (0,0066 моля) малонового эфира в токе аргона прикапывали 0,8 г (0,0066 моля) бромистого аллила. Выпавший осадок отделяли, промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 2,2 г (84,6%) бромистого трибутил (1-этокси-1,4-пентадесил)фосфония. Найдено %: $\overline{\text{Br}}$ 20,65 $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{POBr}$. Вычислено %: $\overline{\text{Br}}$ 20,35. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 (α, β -двойн. св.), 1640 (β, γ -двойн. св.), 3080 (незам. вин. гр).

Из объединенных эфирных вытяжек после удаления растворителя перегонкой в вакууме получили 0,8 г вещества (90—93°/6 мм), представляющего собой по данным ГЖХ смесь 0,6 г (78,7%) малонового эфира и 0,2 г (21,3%) аллилмалонового эфира.

ГЖХ анализ проводился на приборе ЛХМ-8М. В качестве стационарной фазы использован хроматон N-AW, в качестве жидкой фазы SE-30. Газ-носитель—гелий, скорость 40—60 мл/мин. Длина колонки 2 м, диаметр 4 мм.

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ԵՎ ԷԹՕՔՍԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԱՐԴՅՈՒՆՔՈՒՄ ՍՏԱՅՎԱՄ ԱՂՈՒԿՏԻ ՌԵԱԿՑԻՈՆՈՒՆԱԿՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Գ. Հ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ,
Մ. Ժ. ՉՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

ՄՄԻ 31-ի, դիպուկ մոմենտի և մոլեկուլյար կշռի տվյալների հիման վրա ենթադրվել է, որ ալկօքսիացետիլենների և տրիբուտիլֆոսֆինի ազդեցությունը ադուկտները ունեն ֆոսֆորանային կառուցվածք հնգակովալենտ ֆոսֆորի ատոմ պարունակող եռանդամանի հետերոցիկլի տեսքով: Կոնկուրենտ ուսումնասիրության մեթոդով ցույց է տրված, որ նշված ադուկտները իրենց նուկլեոֆիլությունը գերազանցում են տրիբուտիլֆոսֆինին և ֆոսֆորի կայուն իլիդներին: Դիճելով տրիֆենիլալիլիդին, տրիֆենիլմեթիլիդին և նատրիումի մալոնատին:

ABOUT REACTIONS ABILITY ADDUCT OF TRIBUTYLPHOSPHINE AND ETHOXYACETYLENE

G. G. MINASSIAN, G. Ts. GASPARIAN, A. M. TORGOMIAN,
M. Zh. OVAKIMIAN and M. G. INJIKIAN

On the basis of date NMR P^{31} -spectrum, dipol momentum and molecular weight it has been proposed that forming under the interaction of tributylphosphine with alkoxyacetylenes adducts have the phosphorane structure with the fivecovalente phosphorus atome in a three-membered heterocyclic ring. By means methode of competitions reactions it has been founded that this adducts are more nucleophilic than the stable ilydes of phosphorus and tributylphosphine and less nucleophilic than triphenylallyllylde, triphenylmetilyde and natrium malonate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. А. М. Торгомян, А. С. Погосян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 33, 408 (1980).