

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124+661.185.233+547.313.27

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ
С ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФИТОМ

С. А. ЗАЛИНЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

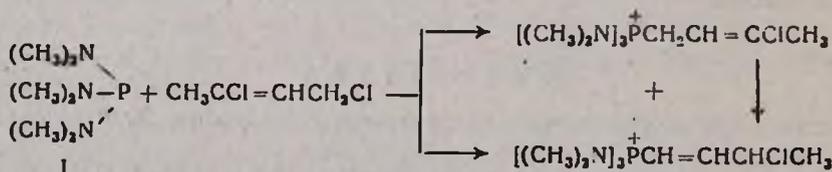
Поступило 22 XI 1982

Взаимодействием гексаметильтриамидофосфита с β,γ -непредельными галогенидами синтезирован ряд непредельных фосфониевых солей. Осуществлен щелочной гидролиз соли с аллильной группой, приведший к образованию гидрата окиси бис(диметиламино)аллилфосфония и диметиламина.

Библ. ссылки 5.

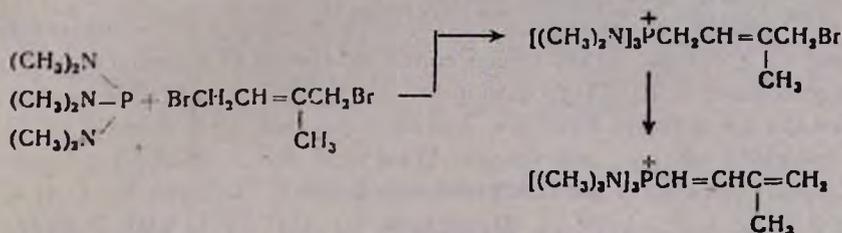
Ранее нами было изучено взаимодействие β,γ -непредельных галогенидов с трифенил- и трибутилфосфинами [1—3]. В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что гексаметильтриамидофосфит гладко реагирует с бромистым аллилом и 1-хлор-3-метил-2-бутеном с образованием солей с β,γ -непредельной группой. Известно, что бромистый трифенилаллилфосфоний при нагревании в диметилформамиде при 180° переходит почти полностью в изомер с α,β -двойной связью [4]. Оказалось, что в аналогичных условиях гексаметильтриамидоаллилфосфониевая соль без изменений возвращается обратно, что объясняется, по всей вероятности, положительным мезомерным эффектом диметиламиногрупп, уменьшающим положительный заряд на фосфоре, и тем самым, затрудняющим первую стадию прототропной изомеризации—стадию илндообразования.

Ранее нами было установлено, что трибутилфосфин, в отличие от трифенилфосфина, с 1,3-дихлор-2-бутеном образует смесь четвертичных фосфониевых солей с α,β - и β,γ -непредельными группами. Сходная картина наблюдалась и при взаимодействии 1,3-дихлор-2-бутена с гексаметильтриамидофосфитом. Полученную смесь солей нагреванием с гексаметильтриамидофосфитом (I) удалось перевести в чистое соединение с α,β -непредельной группой.



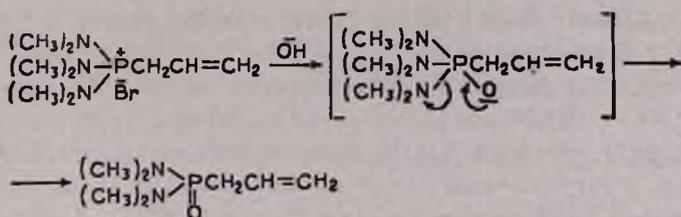
Частичная прототропная изомеризация наблюдалась и при переходе к бромистому пропаргилу, взаимодействие которого с гексаметильтриамидофосфитом привело к смеси солей с α,β - и β,γ -ацетиленовыми группировками.

Интересные результаты были получены в случае 1,4-дибром-2-метил-2-бутена. Образовавшаяся при его реагировании с гексаметилтриамидофосфитом монофосфониевая соль в условиях реакции частично подверглась дегидробромированию, переходя в соответствующую соль с сопряженной диеновой группировкой.



Как известно, трифенил- и трибутилфосфины с названным дибромидом в аналогичных условиях образуют продукт замещения без дегидробромирования [5]. Такое различие в поведении указанных фосфинов связано, по-видимому, с большей основностью гексаметилтриамидофосфита.

Гексаметилтриамидоаллилфосфониевая соль была подвергнута щелочному гидролизу. В результате были выделены диметиламин и гидрат бис (диметиламино) аллилфосфиноксида, идентифицированный с помощью ИКС и масс-спектрометрически.



Экспериментальная часть

Все опыты проводились в атмосфере азота с использованием абсолютизированных растворителей. ИК спектры записывались на спектрофотометре ИК-14 в интервале 700—3200 cm^{-1} в виде метиленхлористых растворов или тонких пленок.

Взаимодействие аллилбромида с гексаметилтриамидофосфитом (I). К раствору 1,6 г (0,05 моля) аллилбромида в 50 мл эфира прикапали 8,3 г (0,05 моля) I. На следующий день образующийся осадок отделили, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 10,3 г (70,7%) соли. Найдено %: Br 28,01. $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_3\text{PBr}$. Вычислено %: Br 28,17. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 960, 1640 (β , γ -дв. связь),

Взаимодействие γ , γ -диметилаллилхлорида с I. Смесь 1 г (0,01 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена в 30 мл бензола и 1,6 г (0,01 моля) I нагрели 20 ч. Осадок отделили, тщательно промыли эфиром, высушили. Получили 1,1 г (41,4%) соли. Найдено %: C 49,86; H 10,21. $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{PBr}$. Вычислено %: C 49,35; H 10,09. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (β , γ -дв. связь).

Взаимодействие 1,3-дихлор-2-бутена с I. К раствору 1,9 г (0,015 моля) свежеперегнанного 1,3-дихлор-2-бутена в 20 мл эфира прикапали 1,6 г (0,01 моля) I. На следующий день отделили осадок, промыли, высушили. Получили 3,2 г (73,3%) смеси солей. Найдено %: С 41,70; Н 8,65. $C_{10}H_{17}N_3PCl$. Вычислено %: С 41,52; Н 8,05. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (α, β -дв. связь), 1660 (β, γ -дв. связь).

Изомеризация хлористого три(диметиламино)-3-хлор-2-бутенилфосфония. 0,7 г (0,0055 моля) смеси солей, полученной в предыдущем опыте, растворили в 20 мл хлороформа, добавили 0,9 г (0,0055 моля) I и нагревали на водяной бане 6 ч. Удалили растворитель в вакууме. Остаток промыли эфиром, высушили. Получили 0,6 г (85,7%) хлористого три(диметиламино)-3-хлор-1-бутенилфосфония. Найдено %: С 41,85; Н 8,53; Р 10,22. $C_{10}H_{17}N_3PCl_2$. Вычислено %: С 41,52; Н 8,05; Р 10,72. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1630 (α, β -дв. связь).

Взаимодействие пропаргилбромиды с I. К раствору 1,2 г (0,01 моля) пропаргилбромиды в 20 мл эфира прикапали 1,6 г (0,01 моля) I. Через 24 ч осадок отделили, промыли, высушили в вакууме. Получили 1,7 г (60,3%) смеси солей. Найдено %: Вг 29,19. $C_9H_{21}N_3PBr$. Вычислено %: Вг 28,37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2120 (монозамещенн. ац.), 2220 (дизам. ац.).

Взаимодействие 1,4-дибром-2-метил-2-бутена с I. К раствору 2,3 г (0,01 моля) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена в 20 мл эфира прикапали 1,6 г (0,01 моля) I. Раствор оставили на ночь. Осадок отделили, промыли, высушили. Получили 2,7 г (69%) смеси солей. Найдено %: Р 7,54. $C_{11}H_{25}N_3PBr_2$. Вычислено %: Р 7,93. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1670, 1595, 1635.

Щелочной гидролиз бромистого три(диметиламино)аллилфосфония. К раствору 10,3 г (0,036 моля) соли в 30 мл бензола при 50° прикапали 0,036 моля 25% раствора NaOH. Выделяющийся амин собирали в сосуде Тищенко с титрованным раствором кислоты. После окончания реакции бензольный слой слили, остаток экстрагировали бензолом. Бензольный раствор высушили над $MgSO_4$, перегнали. Получили 4,3 г (62,4%) гидрата бис(диметиламино)аллилфосфиноксида с т. кип. 130—131°/2 мм. Найдено %: С 43,65; Н 10,79; N 13,67. $C_7H_{19}N_2PO_2$. Вычислено %: С 43,29; Н 10,33; N 14,43. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1645, 960. Масс-спектр, M/e 194, 176 ($-H_2O$). Титрованием содержимого сосуда Тищенко и отогнанного бензола получено 0,026 моля (74%) амина с т. пл. пикрата 162—163°, не дававшего депрессии т. пл. в смеси с пикратом диметил-амина.

Յ, Դ-ՉՀԱԳԵՑԱՄ ՀԱՎՈԳԵՆԻԴՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼ-ՏՐԻԱՄԻՆՈՅՈՍՖԻՏԻ ՀԵՏ

Ս. Ա. ԶԱՐԻՅԱՆ, Ռ. Հ. ԿԱԶԱՏԲՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հեքսամեթիլտրիամինոֆոսֆատի և Յ, Դ-չհագեցած հալոգենիդների փոխազդեցությամբ սինթեզվել են մի քանի շահեցած ֆոսֆոնիոմային աղեր, իրականացվել է ալիլային խմբով աղի հիմնային հիդրոլիզը, որի արդյունքում ստացվել են բիս(դիմեթիլամինո)ալիլֆոսֆինօքսիդի հիդրատը և դիմեթիլամին:

THE INTERACTION OF β,γ -UNSATURATED HALIDES WITH HEXAMETHYLTRIAMIDOPHOSPHITE

S. A. ZALINIAN, R. A. KHACHATRIAN and M. G. INJIKIAN

A number of unsaturated phosphonium salts has been synthesized by the interaction of hexamethyltriamidophosphite with β,γ -unsaturated halides. The alkaline hydrolysis of the salt with an allylic group has been realized, as a result of which *bis*(dimethylamino)allylphosphine oxide hydrate and dimethylamine have been obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 26, 1031 (1973).
2. М. Ж. Овакимян, Р. А. Хачатрян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 27, 593 (1974).
3. Р. А. Хачатрян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 28, 682 (1974).
4. J. J. Brophy, K. I. Freeman, M. J. Cellagher, J. Chem. Soc., 1968, 2760.
5. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 563 (1981).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 639—643 (1983 г.)

УДК 542.947 : 547.233.547.526 : 547.38

ПУТИ СТАБИЛИЗАЦИИ АММОНИЕВЫХ ИЛИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАРЯДУ С ГРУППОЙ АЛЛИЛЬНОГО ИЛИ ПРОПАРГИЛЬНОГО ТИПА 3-АРИЛ-ПРОПАРГИЛЬНУЮ ГРУППУ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧИ

А. В. АТОМЯН, Э. О. ЧУХАДЖЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 X 1982

Для доказательства промежуточного алленообразования в реакциях циклизации и перегруппировки-расщепления аммониевых солей, содержащих наряду с аллильного или пропаргильного типа группой 3-аллилпропаргильную, изучены превращения бромистых метилметаллиды (3-фенилпропаргил)- (I), диметилды (3-фенилпропаргил)- (II) и диметилметаллиды (3-фенилпропаргил)аммония (III) под действием щелочи. Показано, что соль I в присутствии 0,2 г-экв водной щелочи при нагревании (90—92°) в течение 5 ч подвергается циклизации (58%) и перегруппировке-расщеплению (28%), что говорит в пользу алленообразования в молекуле соли.

Показано также, что в отсутствие воды при растирании солей II и III с порошком КОН в присутствии незначительного количества метанола образуются лишь продукты стивенсовской перегруппировки (85 и 70%, соответственно).

Библ. ссылок 7.

Ранее было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с пропаргильной или аллильного типа группой 3-алкенил- или 3-арилпропаргильную группу, под действием щелочи в зависимости от строения исходной соли и от условий реакции подвергаются стивенсовской перегруппировке, циклизации или перегруппировке-расщепле-