Բաղադրամասերի, հիմնային ագենտի կոնցենտրացիայի, ջերմաստիճանի և ռեակցիայի տևողության փոփոխմամբ գտնված են ռեակցիայի օպտիմալ պայմանները։

A SELECTIVE DEHYDROCHLORINATION OF 3,4-DICHLORO-1-BUTENE AND 1,4-DICHLORO-2-BUTENE MIXTURES TO 2-CHLORO-1,3-BUTADIENE UNDER INTERPHASE CATALYTIC CONDITIONS

E. M. ASSATRIAN, G. S. GRIGORIAN, A. Ts. MALKHASSIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The possibility of 2-chloro-1,3-butadiene(chloroprene) formation exclusively or predominantly by aqueousalkaline dehydrochlorination of 3,4-dichloro-1-butene and 1,4-dichloro-2-butene mixtures in the presence of interphase transfer catalysts, such as C_{10}—C_{16}-alkylbenzyldiethanolammonium chloride (catanol) has been investigated. Optimal reaction conditions has been found by altering the reagent ratios, the amount of the catalyst, the basic agent concentration, as well as the reaction time and temperature.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3697609 (1968), РЖХ 1973, 22Н27П.
2. Яп. пат. 19812 (1967), РЖХ 1968, 14Н31П.
3. *А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургинян, Г. А. Чухаджян,* Арм. хим. ж., 33, 57 (1980).

Армянский химический журнал, т. 36, № 10, стр. 647—652 (1983)

УДК 546.185+547.379

СИНТЕЗ β,γ-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ

А. С. ПОГОСЯН, Т. Д. АБРАМЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН, А. М. ТОРГОМЯН, Н. Н. ГОДОВИКОВ и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван.

Поступило 22 XI 1982

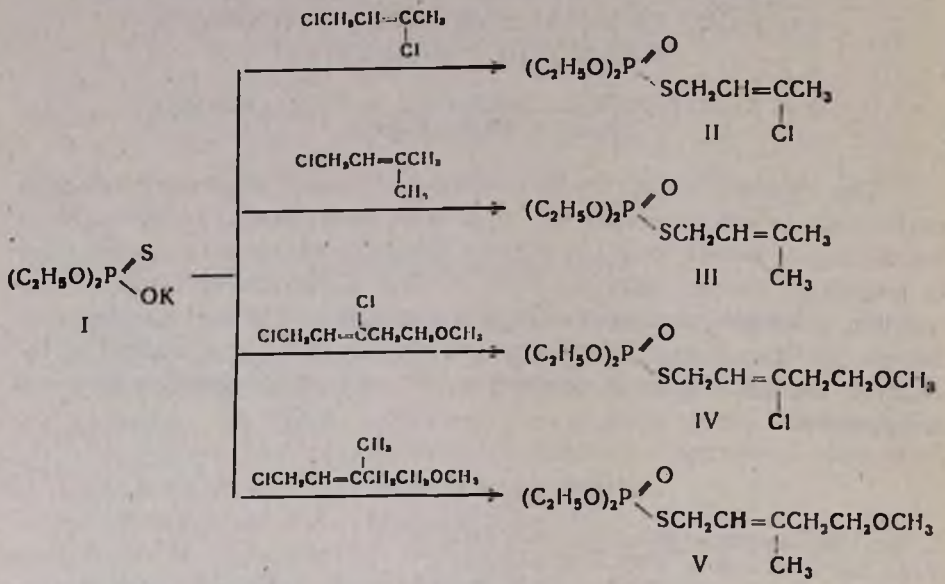
Осуществлен синтез ряда β,γ-непредельных тиоло- и дитиолофосфатов, в том числе содержащих фосфониевые и фосфонатные группировки.

Табл. 1, библ. ссылок 5.

В предыдущих сообщениях нами был описан синтез третичных фосфинов, четвертичных фосфониевых солей и фосфонатов с непредельными группами [1].

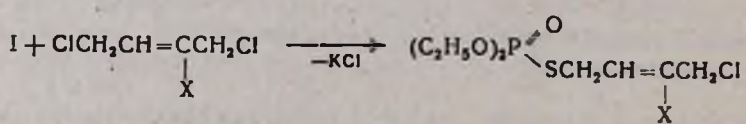
Известно, что производные тиофосфорной кислоты широко применяются в сельском хозяйстве в качестве средств борьбы с вредителями растений.

С целью поиска новых фосфорорганических пестицидов в настоящей работе синтезирован ряд тиолофосфатов с β,γ-непредельными группами. Взаимодействием эквимолярных количеств диэтилтиофосфата калия с соответствующими непредельными галогенидами получены тиолофосфаты с 3-хлор-2-, 3-метил-2-, 5-метокси-3-хлор-2-, 5-метокси-3-метил-2-бутенильной группами с хорошими выходами.



С целью перехода к различно построенным функционально замещенным β,γ-непредельным тиолофосфатам во взаимодействие с диэтилтиофосфатом калия были введены, с одной стороны, 1,4-дибром-,1,4-дибром-2-хлор- и 1,4-дибром-2-метил-2-бутены, с другой—четвертичные фосфониевые соли и фосфонаты с δ-атомом брома в β,γ-непредельной группе.

Однако в первом случае при эквимолярном соотношении реагентов или избытке галогенида продукты при попытке перегонки полностью осмолялись. Значительно лучшие результаты были получены при переходе к 1,4-дихлоридам 1,3-диенов. Взаимодействие 5-кратного избытка 1,4-дихлор-2-бутена с диэтилтиофосфатом калия (ДЭТФК) в спиртовом растворе привело к образованию соответствующего δ-хлортиолофосфата с выходом 50%. Аналогичные результаты были получены при переходе к 1,4-дихлор-2-метил-2-бутену.

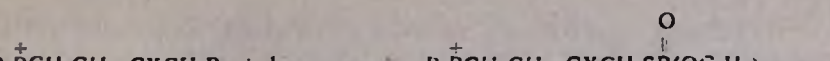


VI, VII

X=H, CH_3

Проведенные исследования показали, что диэтилтиофосфат калия гладко реагирует и с ранее синтезированными нами [2] трифенил- и трибутилфосфониевыми солями с δ-атомом брома в 3-метил- и 3-хлор-2-

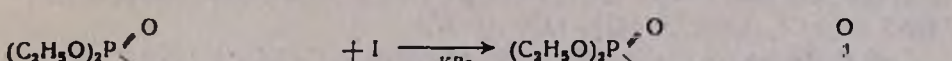
бутенильной группе в спиртовом растворе с образованием соответствующих соединений с почти количественными выходами.



VIII. $R=C_4H_9$, X=Cl; IX. $R=C_6H_5$, X=Cl;
X. $R=C_4H_9$, $X=CH_3$; XI. $R=C_6H_5$, $X=CH_3$

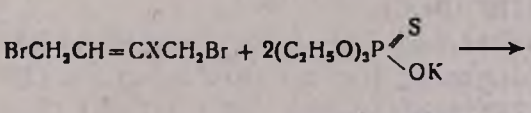
В ИК спектрах имеются поглощения при 1650 *см*, характерные для β,γ-непредельной группы фосфониевого комплекса. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакция не сопровождается прототропной изомеризацией.

Аналогично были получены сходно построенные фосфонаты.



XII. X=Cl

Осуществлены также реакции диэтилтиофосфата калия с половинным молярным количеством 1,4-дибромидов изопрена и хлоропрена в спиртовом растворе. В результате получены соответствующие дитиолофосфаты с высокими выходами.



XIII. X=Cl; XIV. X=Me

Строение соединений II—VII доказано с помощью ИК и ПМР спектров, остальных синтезированных соединений—с помощью ИК спектров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin-Elmer-R12B» с рабочей частотой 60 *МГц*.

О,О-Диэтилтиофосфат калия получен по описанному методу [3].

О,О-Диэтил-S-(3-хлор-2-бутенил)тиофосфат (II). К раствору 8,3 *г* (0,4моля) I в 60 *мл* абс. спирта по каплям прибавляли 5 *г* (0,4 моля) 1,3-дихлор-2-бутена. Смесь перемешивали 5 *ч*. Затем осадок отфильтровывали, отгоняли спирт, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 5 *г* (48, 4%) IV с т. кип. 125—127/1 *мм*, n_D^{20} 1,4868. Найдено %: C 37,41; H 6,20; P 12,53. $C_{18}H_{16}PO_3ClS$. Вычислено %: C 37,14; H 6,19; P 11,99 ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1175 (POC).

О,О-Диэтил-S-(3-метил-2-бутенил)тиофосфат (III). Получен аналогично предыдущему. Из 8,3 *г* (0,04 моля) I и 4,2 *г* (0,04 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена получено 4,8 *г* (50,4%) с т. кип. 107—108°/1 *мм*, n_D^{20}

1,4795. Найдено %: C 45,40; H 8,55; P 12,35. $C_9H_{19}PO_3S$. Вычислено %: C 45,37; H 7,98; P 13,02. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1665 (C=C), 1265 (P=O), 1175 (POC).

О,О-Диэтил-S-(3-хлор-5-метокси-2-пентенил)тиофосфат (IV). Получен аналогично. Из 8,3 *г* (0,04 моля) I и 6,8 *г* (0,04 моля) 1,3-дихлор-5-метокси-2-пентена получено 6,9 *г* (57,8%) IV с т. кип. 147—148°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4882. Найдено %: C 39,72; H 6,99; P 9,72. $C_{10}H_{20}PO_4ClS$. Вычислено %: C 39,67; H 6,61; P 10,25. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

О,О-Диэтил-S-(3-метил-5-метокси-2-пентенил)тиофосфат (V). Получен аналогично предыдущему. Из 8,3 *г* (0,04 моля) I и 6,0 *г* (0,04 моля) 1-хлор-5-метокси-3-метил-2-пентена получено 5,2 *г* (46,1%) V с т. кип. 122—123°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4843. Найдено %: C 47,16; H 8,47; P 10,30. $C_{11}H_{23}PSO_4$. Вычислено %: C 46,81; H 8,16; P 10,99. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

О,О-Диэтил-S-(4-хлор-2-бутенил)тиофосфат (VI). К 25,0 *г* (0,2 моля) 1,4-дихлор-2-бутена при перемешивании прибавляли спиртовый раствор 8,0 *г* (0,038 моля) I. Смесь перемешивали при нагревании 2 дня. Выпавший осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли спирт, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,9 *г* (49,8%) VI с т. кип. 144—145°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4926. Найдено %: C 36,84; H 6,32; P 12,6. $C_8H_{16}PO_3ClS$. Вычислено %: C 37,13; H 6,1; P 11,9. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1645 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

О,О-Диэтил-S-(4-хлор-3-метил-2-бутенил)тиофосфат (VII). Получен аналогично предыдущему. Из 4,2 *г* (0,02 моля) I и 13,9 (0,1 моля) 1,4-дихлор-3-метил-2-бутена получено 2,8 *г* (51,3%) VII с т. кип. 149—150°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4986. Найдено %: C 38,70; H 6,01, P 10,84. $C_9H_{18}PSO_3Cl$. Вычислено %: C 38,6; H 6,60; P 11,37. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

Бромистый трибутил(4-тио-О,О-диэтилфосфоно-3-хлор-2-бутенил)-фосфоний (VIII). Смесь 2 *г* (0,0044 моля) бромистого трибутил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфония и 0,91 *г* (0,0044 моля) I в 25 *мл* абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 3 дня. Выпавший бромистый калий отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления спирта остаток растворяли в хлороформе и осаждали в эфире. После сушки в вакууме до постоянного веса получили 2 *г* (34,1%) VIII. Найдено %: C 45,19; H 8,41; P 11,33; $\overline{Br}$ 14,82. $C_{20}H_{42}P_2SO_3BrCl$. Вычислено %: C 44,88; H 7,78; P 11,49; $\overline{Br}$ 14,82. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1170 (POC). 1265 (P=O), 1660 (β,γ-дв. связь). R_f 0,76 (гексан : ацетон, 1 : 1).

Бромистый трибутил(4-тио-О,О-диэтилфосфоно-3-метил-2-бутенил)-фосфоний (IX). Смесь 3,7 *г* (0,007 моля) бромистого трифенил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфония и 1,5 *г* (0,007 моля) I в 40 *мл* абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 10 *ч*, затем нагревали при 50° 3 *ч*. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 4 *г* (95,2%) IX. Найдено %: C 52,29; H 5,24; P 10,56; $\overline{Br}$ 14,21. $C_{38}H_{30}P_2SO_3BrCl$. Вычислено %: C 52,04; H 5,00; P 10,34; $\overline{Br}$ 13,34.

ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1170 (POC), 1260 (P=O), 1650 (β,γ-дв. связь). R_f 0,69 (гексан : ацетон, 1 : 1).

Бромистый трибутил(4-тио-О,О-диэтилфосфоно-3-метил-2-бутенил)-фосфоний (X). 1,6 *г* (0,0037 моля) бромистого трибутил-3-метил-2-бутенилфосфония и 0,77 *г* (0,0037 моля) I в 30 *мл* абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 3 дня. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 1,2 *г* (75%) X. Найдено %: Br 16,31. $C_{21}H_{45}P_2SO_3Br$. Вычислено %: Br 15,71. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1170 (POC), 1265 (P=O), 1660 (β,γ-дв. связь). R_f 0,69 (гексан : ацетон, 1 : 1).

Таблица

Параметры спектров ПМР β,γ-непредельных тиолофосфатов (II—VII) в CCl_4 (δ, *м. д.*)

$$(C_2H_5O)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}SCH_2CH=C\begin{matrix}R\\ \diagup\\ \diagdown\\ R'\end{matrix}$$

Соединение	$PSCH_2$	=CH	R	R′
II	3,44 д. д (2H, J_1=7,3 *Гц*, J_2=13,3 *Гц*)	5,7 т. квд (1H, J_1=7,3 *Гц*, J_2=1 *Гц*)	Cl	2,04 с (3H, CH_3C=)
III	3,39 д. д (2H, J_1=7,3 *Гц*) J_2=13,3 *Гц*)	5,3 т. ср (1H, J_1=7,3 *Гц*, J_2=1 *Гц*)	Cl	1,62 с [6H, $C(CH_3)_2$]
IV	3,2—3,7 м (4H, SCH_2 и OCH_2)	5,75 т. квд (1H, J=7,3 *Гц*)	1,64 ш (3H, $=CCH_3$)	2,43 с (2H, OCH_2CH_2, J=6,5 *Гц*), 3,14 с (3H, OCH_3)
V	3,1—3,6 м (4H, SCH_2 и OCH_2)	5,35 т. квд (1H, J_1=7,2 *Гц*, J_2=1 *Гц*)		2,27 т (2H, OCH_2CH_2, J=7,1 *Гц*), 3,2 с (3H, OCH_3)
VI	3,5 д. д (2H, J_1=7,0 *Гц*, J_2=13,3 *Гц*)	5,6—6,0 м (2H, CH=CH)	1,72 ш (3H, $=CCH_3$)	4,18 д (2H, CH_2Cl, J=6,8 *Гц*)
VII	3,43 д. д (2H, J_1=7,5 *Гц*, J_2=14,0 *Гц*)	5,67 т (1H, J=7,5 *Гц*)		4,0 с (2H, CH_2Cl)

Сигналы протонов этоксильной группы в соединениях II - VII проявляются при 1,22 т (6H, CH_3, J=7,0 *Гц*), 4.04 д. квд (4H, CH_2, J_1=7,0 *Гц* и J_2=9.5 *Гц*).

Бромистый трифенил(4-тио-О,О-диэтилфосфоно-3-метил-1-бутенил)-фосфоний (XI). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 2,4 *г* (0,005 моля) бромистого трифенил-3-метил-4-бром-1-бутенилфосфония и 1 *г* (0,005 моля) I в 30 *мл* абс. спирта получили 2,2 *г* (76,0%) XI. Найдено %: Br 13,79. $C_{27}H_{33}P_2SO_3Br$. Вычислено %: Br 13,81. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1170 (POC), 1260 (P=O), 1615 (α,β-дв. связь). R_f 0,57 (гексан : ацетон, 1 : 1).

1-Тио-О,О-диэтилфосфоно-4-О,О-диэтилфосфоно-2-хлор-2-бутен (XII). Смесь 3 *г* (0,01 моля) О,О-диэтил-3-хлор-4-бром-2-бутенилфосфоната и

2 *г* (0,01 моля) I в 35 *мл* абс. спирта перемешивали при комнатной температуре 3 дня. Выпавший бромистый калий отфильтровывали, фильтрат перегоняли. После удаления спирта остаток в перегонной колбе экстрагировали эфиром, эфирный экстракт перегоняли. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме (1 *мм*) при 80° до постоянного веса. Получили 3,3 *г* (86,0%) XII. Найдено %: C 36,59; H 7,31; P 14,50; S 8,63. $C_{12}H_{25}P_2SO_6Cl$. Вычислено %: C 36,50: H 6,34; P 15,72; S 8,11, ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1650 (C=C), 1170 (POC), 1265 (P=O).

1,4-Ди(тио О,О-диэтилфосфоно)-2-хлор-2-бутен (XIII). Смесь 24,2 *г* (0,02 моля) I и 2,5 *г* (0,01 моля) 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена в 15 *мл* абс. спирта нагревали с обратным холодильником 15 *ч*. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 3 *г* (77,0%) XIII. Найдено %: C 33,70; H 6,08; P 14,89. $C_{12}H_{25}P_2O_6S_2Cl$. Вычислено %: C 33,76; H 5,91; P 14,53. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1660 (C=C), 1170 (POC), 1265 (P=O).

1,4-Ди(тио-О,О-диэтилфосфоно)-2-метил-2-бутен (XIV). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 9,1 *г* (0,044 моля) I и 5 *г* (0,022 моля) 1,4-дибром-2-метил-2-бутена в 30 *мл* абс. спирта получили 5,8 *г* (65,1%) XIV. Найдено %: C 38,40; H 7,00; P 15,56. $C_{13}H_{28}P_2O_6S_2$. Вычислено %: C 38,42; H 6,89; P 15,27. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1660 (C=C), 1165 (POC), 1260 (P=O).

β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԹԻՈԼՈՖՈՍՖԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Տ. Դ. ԱԲՐԱՄՅԱՆ, Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ա. Մ. ՅՈՐԳՈՄՅԱՆ, Ն. Ն. ԳՈԴՈՎԻԿՈՎ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացված է կալիումի դիէթիլթիոֆոսֆատի փոխազդեցությունը ալիլային հալոգեն պարունակող միացությունների հետ, ցույց է տրված, որ կախված հալոգենիդի բնույթից և հալոգենիդի ու կալիումի դիէթիլթիոֆոսֆատի հարաբերությունից ստացվում են β,γ-չհագեցած թիոլո- և դիթիոլոֆոսֆատներ, այդ թվում նաև ֆոսֆոնիումային և ֆոսֆոնատային խմբեր պարունակող թիոլոֆոսֆատներ։

SYNTHESIS OF β,γ-UNSATURATED THIOLOPHOSPHATES

A. S. POGOSSIAN, T. D. ABRAMIAN, R. K. LULUKIAN, A. M. TORGOMIAN, N. N. GODOVIKOV and M. G. INJIKIAN

The synthesis of certain β,γ-unsaturated thiolophosphates, dithiolophosphates, as well as of thiolophoschates with phosphonium and phosphonate groups has been realized.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян.* Арм. хим. ж., 34, 334 (1981); *Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, А. М. Торгомян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).
2. *Р. К. Лулукян, М. Ж. Ованкимян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 346, 363 (1981); *Р. К. Лулукян, М. Ж. Ованкимян, Г. А. Паносян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 34, 474 (1981).
3. *В. Г. Песин, А. М. Халецкий,* ЖОХ, 31, 2508 (1961).