

soles. The coumarine derivatives thus obtained have been further converted to amides by the interaction with arylalkylamines. These amides were then reduced to the corresponding secondary amines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Л. Мнджоян, Э. А. Маркарян, А. В. Казарян, Арм. хим. ж., 22, 325 (1969).
2. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Англ. пат. № 1541197 (1979).
3. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Авт. свид. СССР № 696009 (1979), Бюлл. изобр. № 41 (1979).
4. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Арм. хим. ж., 32, 673 (1979).
5. О. М. Авакян, А. А. Калтрикян, Биол. ж. Армении, 32, 142 (1978).
6. Э. А. Маркарян, Р. С. Балаян, Авт. свид. СССР № 572045 (1977), Бюлл. изобр. № 4 (1979).
7. I. D. Simpson, M. Stephen, J. Chem. Soc., 53, 1382 (1956).
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957.
9. О. М. Авакян, Биол. ж. Армении, 21, 6 (1968).

Армянский химический журнал, т. 36, № 7, стр. 456—463 (1983 г.)

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3.

О СИНТЕЗЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АДДУКТА ТРИБУТИЛФОСФИНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 12 III 1982

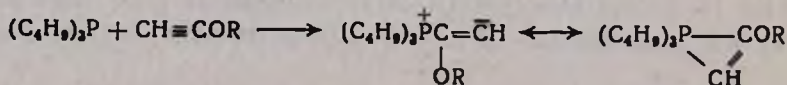
Установлено, что трибутилфосфин реагирует с фенилацетиленом при 120° с образованием окрашенного аддукта, которому приписана структура либо фосфобетайна с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме, либо его мезомерной формы—трехчленного гетероцикла с пятиковалентным атомом фосфора.

Осуществлены реакции аддукта с некоторыми электрофилами—бромистоводородной кислотой, бромистыми метилом, аллилом, кротилом и хлористым ацетилом.

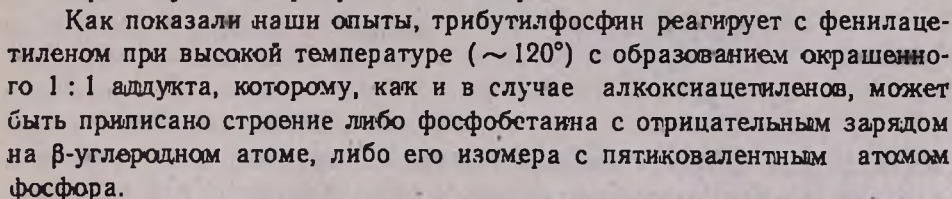
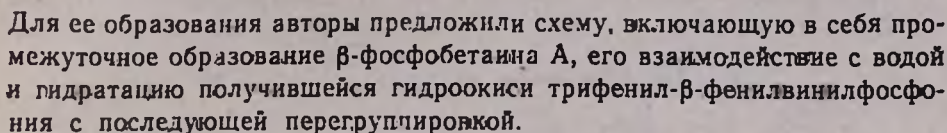
Показано, что во всех случаях образуются два продукта, соответствующие двум бетайновым структурам с фенильным заместителем в α- или β-положении. Полученные данные свидетельствуют либо об образовании двух изомерных бетайнов, либо о том, что мы имеем дело не с биполярными соединениями, а с трехчленным гетероциклом фосфорановой структуры, разрывающимся электрофилами по двум направлениям.

Библ. ссылок 7.

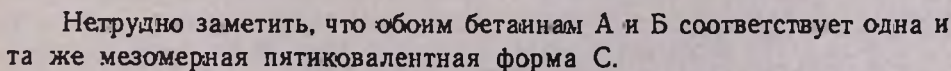
Ранее нами было установлено, что трибутилфосфин с саморазогреванием реагирует с алкоксиацетиленами с образованием окрашенных аддуктов, которым было приписано строение либо фосфобетайнов с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме, либо их более стабильных изомеров с пятиковалентным атомом фосфора в трехчленном гетероцикле [1, 2].



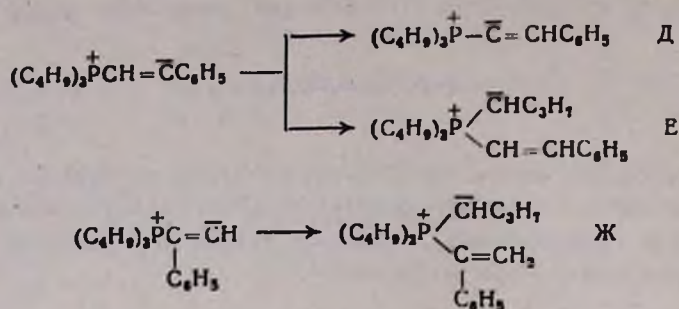
В литературе имеются работы, посвященные изучению взаимодействия трифенилфосфина с фенилацетиленом в присутствии воды. Аллен и Тебби [3, 4] из продуктов этой реакции выделили окись фосфина строения:



Для реакции трибутилфосфина с фенилацетиленом теоретически возможны два направления (а, б) с атакой фосфина по α - или β -углеродному атому этинильной группы с образованием изомерных бетаинов А или Б.

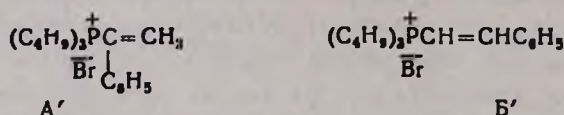


Не исключена возможность и вторичной реакции переанионизирования с образованием илидов Д, Е или Ж по меж- или внутримолекулярному механизму.



Против последнего предположения свидетельствует неспособность аддукта вступать в реакцию Виттига. После нагревания с ацетофеноном в условиях реакции Виттига аддукт без изменений вернулся обратно.

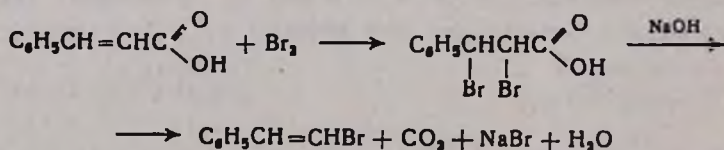
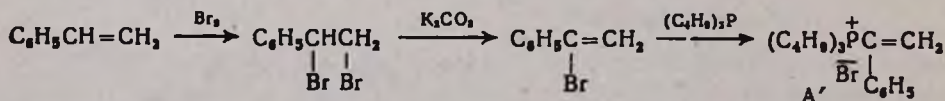
Проведенные исследования показали, что при добавлении к выше-названному 1:1 аддукту водного раствора бромистоводородной кислоты окрашивание полностью исчезает, приводя к продукту, соответствующему, по данным элементного анализа, четвертичным фосфониевым солям А' или Б', могущим образоваться из бетанов А и Б.

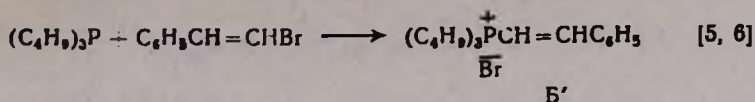


В ИК спектре продукта имеются поглощения при 1580, 3035, 3065 см^{-1} , характерные для бензольного кольца, и 1600, 1620 см^{-1} — для α,β -непредельных связей фосфониевого комплекса.

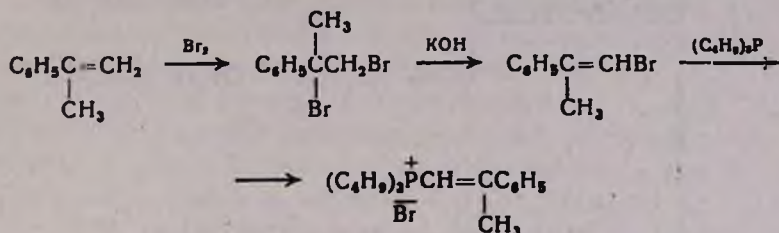
Данные тонкослойной хроматографии показали, что образующийся под действием бромистоводородной кислоты продукт является смесью двух соединений, одно из которых было идентифицировано как бромистый трибутил- α -фенилвинилфосфоний (А'), соответствующий бетанину А, а другое — как бромистый трибутил- β -фенилвинилфосфоний (Б'), соответствующий бетанину Б.

Идентификация проводилась встречным синтезом по схемам:



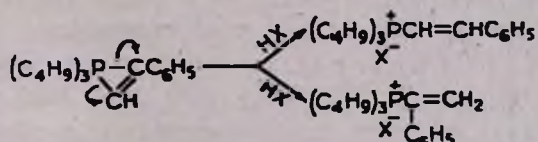


Смесь двух соединений была получена и при взаимодействии аддукта с бромистым метилом. Эту смесь нам удалось количественно разделить на колонке с использованием силикагеля марки Л 100/160. После разделения был выделен бромистый трибутил-β-метил-β-фенилвинилфосфоний, соответствующий бетайну Б. Последний был идентифицирован встречным синтезом [7] по схеме:



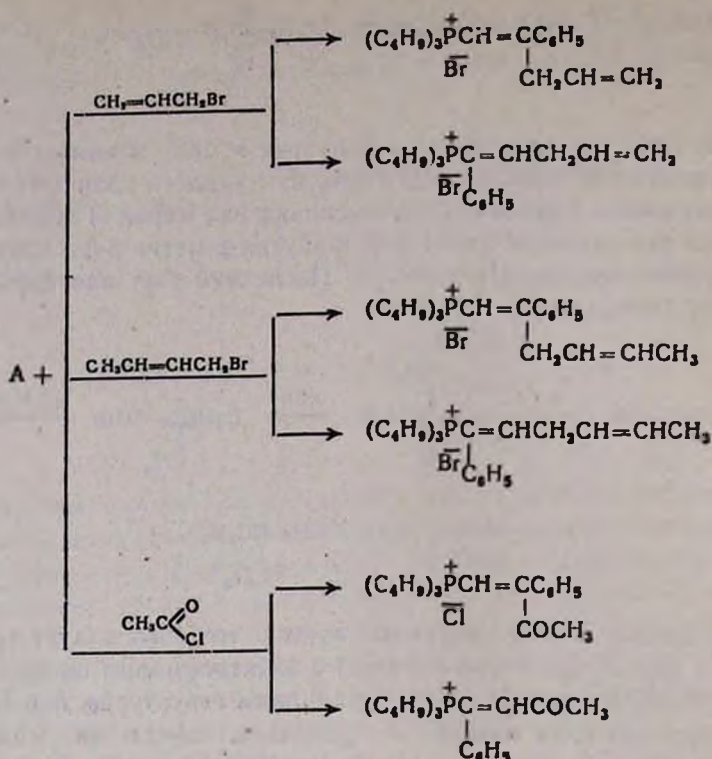
Полученные данные свидетельствуют о том, что аддукт трибутилфосфина с фенилацетиленом образует с электрофилами смесь двух соединений, соответствующих обеим бетайновым структурам А и Б.

Образование двух изомерных продуктов замещения может быть объяснено либо тем, что при взаимодействии трибутилфосфина с фенилацетиленом в результате двух конкурентных реакций присоединения образуются два изомерных бетайна А и Б, либо тем, что мы имеем дело не с биполярными соединениями, а с трехчленным тетероциклом фосфорановой структуры, который может разрываться электрофилами по двум направлениям с разрывом различных С-Р связей.



Аддукт трибутилфосфина с фенилацетиленом введен в реакции замещения с такими электрофилами, как бромистые аллил и кротил и хлористый ацетил. Во всех случаях получены продукты нуклеофильного замещения, представляющие собой, по данным ТСХ, смесь изомерных соединений.

В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения, характерные для бензольного кольца, α,β-ненасыщенной группы фосфониевого комплекса, а в случае дважды ненасыщенных соединений—для аллильной и кротильной групп (1580, 1605, 1620, 1635, 1670, 3035 и 3065 см⁻¹).



Экспериментальная часть

Взаимодействие трибутилфосфина с фенилацетиленом. Смесь 12,4 г (0,061 моля) трибутилфосфина и 6,2 г (0,061 моля) фенилацетилена нагревали 48 ч при температуре реакционной смеси 120°. После отгонки в вакууме (1 мм) непрореагировавших трибутилфосфина и фенилацетилена получено 11,6 г (60,7%) 1 : 1 аддукта трибутилфосфина с фенилацетиленом. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1605, 1635, 3030, 3075, 3090, 970.

Взаимодействие аддукта трибутилфосфина и фенилацетилена с электрофилами. С бромистоводородной кислотой. К раствору 6,2 г (0,02 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилена, в 20 мл сухого эфира добавляли по каплям 2,9 мл 40% раствора бромистоводородной кислоты. Водный слой отделяли, экстрагировали хлороформом. Хлороформный слой сушили над сернокислым магнием и перепоняли. После удаления растворителя остаток тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 2,6 г (33,8%) смеси бромистых солей трибутил(1-фенилвинил)- и трибутил(2-фенилвинил)фосфония с R_f 0,9 и 0,75, соответственно, в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4 : 1 : 2. R_f бромистого трибутил(1-фенилвинил)фосфония, полученного из трибутилфосфина и α -бромстирола [5], равен 0,9, а R_f бромистого трибутил(2-фенилвинил)фосфония, полученного из трибутилфосфина и β -стирола [6] — 0,75 в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4 : 1 : 2. Найдено %: С 61,94; Н 9,03; Br 21,69.

$C_{20}H_{34}PBr$. Вычислено %: С 62,34; Н 8,83; Br 20,78. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1600, 1620, 3035, 3065.

С бромистым метилом. Через раствор 13,5 г (0,044 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 40 мл сухого эфира пропускали 9,6 г (1,01 моля) бромистого метила. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 7,2 г (41,00%) смеси бромистых солей трибутил (2-фенил-1-пропенил)- и трибутил (1-фенил-1-пропенил) фосфония с R_f 0,68 и 0,72, соответственно, в системе бутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Соли разделяли на колонке диаметром 40 мм, наполненной силикагелем марки Л 100/160, элюент—изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Из 0,8 г смеси солей выделили 0,2 г (25%) бромистого трибутил (1-фенил-1-пропенил) фосфония с R_f 0,72 и 0,4 г (50%) бромистого трибутил (2-фенил-1-пропенил) фосфония с R_f 0,68. R_f бромистого трибутил (2-фенил-1-пропенил) фосфония, полученного из трибутилфосфина и 1-бром-2-фенил-1-пропена, равен 0,68 в системе бутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Найдено %: С 63,39; Н 8,71; Br 19,91. $C_{21}H_{36}PBr$. Вычислено %: С 63,16; Н 9,09; Br 20,06. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1605, 1620, 3030, 3060.

С бромистым аллилом. К раствору 11,7 г (0,038 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 35 мл сухого эфира добавляли по каплям 5,1 г (0,042 моля) бромистого аллила. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 6,8 г (42,1%) смеси бромистых солей трибутил (2-фенил-1,4-пентадиенил)- и трибутил (1-фенил-1,4-пентадиенил)-фосфония с R_f 0,67 и 0,83 в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Найдено %: С 65,26; Н 9,76; Br 17,93. $C_{23}H_{38}PBr$. Вычислено %: С 64,94; Н 8,94; Br 18,82. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1605, 1625, 1635, 3035, 3065.

С бромистым кротилом. К раствору 17,6 г (0,025 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 30 мл сухого эфира добавляли по каплям 3,4 г (0,025 моля) бромистого кротила. Эфирный раствор нагревали 8 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, сушили в вакууме. Получили 6,9 г (62,8%) смеси бромистых солей трибутил (2-фенил-1,4-гексадиенил)- и трибутил (1-фенил-1,4-гексадиенил) фосфония с R_f 0,64 и 0,81 в системе изобутиловый спирт: вода: уксусная кислота—4:1:2. Найдено %: С 65,77; Н 9,44; Br 18,98. $C_{24}H_{40}PBr$. Вычислено %: С 65,60; Н 9,11; Br 18,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1605, 1620, 1670, 3035, 3065.

С хлористым ацетилом. К раствору 13,9 г (0,046 моля) аддукта, полученного из трибутилфосфина и фенилацетилен, в 40 мл сухого эфира добавляли по каплям 4,9 г (0,062 моля) хлористого ацетила. Выпавший осадок отфильтровывали, тщательно промывали сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 5,4 г (30,7%) смеси хлористых солей трибутил (2-фенил-2-ацетиленвинил)- и трибутил (1-фенил-2-ацетиленвинил) фосфония. Найдено %: Cl 9,25. $C_{22}H_{36}POCl$. Вычислено %: Cl 9,28. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1585, 1605, 1620, 1720, 1740, 3035, 3065.

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴՄԱՄԲ ՍՏԱՑՎԱԾ
ԱՒՈՒԿՅՈՒՄՆԵՐԻ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Մ. ԳԱՍՊԱՐԻԱՆ, Գ. Հ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄԻԱՆ,
Մ. Ժ. ՂՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ տրիբուտիլֆոսֆինը ֆենիլացետիլենի հետ 120° -ում փոխազդելիս առաջացնում է գունավորված ադուկտ, որի կառուցվածքը պատկերացվում է կամ ֆոսֆորետաինի տեսքով՝ բացասական լիցքավորված β -ածխածնի ատոմով, կամ նրա մեզոմեր ձևով՝ հնգակովալենտ ֆոսֆորի ատոմ պարունակող եռանդամանի հետերոցիկլի տեսքով:

Ուսումնասիրված են ստացված ադուկտի փոխազդեցության ռեակցիաները մի շարք էլեկտրոֆիլների՝ բրոմջրածնական թթվի, ացետիլբրոմիդի, մեթիլ-, ալիլ և կրոտիլբրոմիդների հետ: Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում առաջացնում են α - և β -դիրքերում ֆենիլ խումբ պարունակող արգասիքներ, որոնք համապատասխանում են ֆոսֆորետաինների կառուցվածքին: Ստացված սվլյալները վկայում են այն մասին, որ կամ միացման ժամանակ ստացվում են երկու իզոմեր բետաիններ, կամ առկա է ոչ թե երկբևեռ միացություն, այլ ֆոսֆորանային կառուցվածքով եռանդամանի հետերոցիկլ, որը փոխազդելով էլեկտրոֆիլների հետ բացվում է երկու ուղղություններով:

ABOUT THE SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF THE
ADDUCT OF TRIBUTYLPHOSPHINE WITH PHENYLACETYLENE

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

It has been established that coloured adducts are formed which represent either phosphobetaine with a negative charge on the β -carbon atom or its mesomer in the form a three-membered heterocycle containing a five-covalent phosphorus atom as a result of tributylphosphine interaction with phenylacetylene at 120° . Certain reactions of these adducts have been realized with some electrophilic reagents as hydrobromic acid, methyl bromide, allyl bromide, crotyl bromide and acetyl chloride.

It has been shown that in all these cases two products are formed which correspond to two betaine structures with phenyl groups in α - or β -positions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. M. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. A. M. Торгомян, А. С. Погосян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 33, 408 (1980).
3. D. Allen, J. C. Tebby, Tetrah. Lett., 1965, 2361.
4. D. Allen, J. C. Tebby, Tetrah., 23, 2795 (1967).
5. W. Taylor, J. Chem. Soc., 1937, 343.
6. E. Grovenstein, J. R. Donald, Donald E. Lee, J. Am. Chem. Soc., 75, 2,639 (1959).
7. G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber., 87, 1318 (1954).