

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ФЕНИЛАЛЛЕНОМ

Г. Ц. ГАСПАРЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН, Т. А. АБРАМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

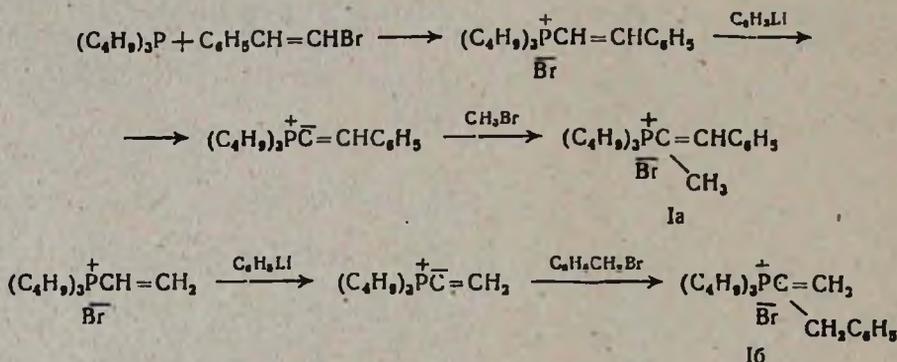
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1983

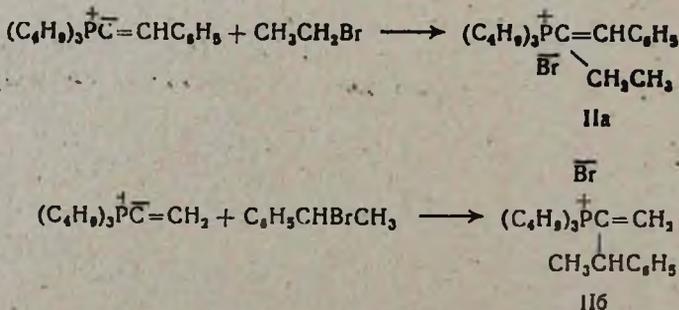
Ранее нами были описаны аддукты третичных фосфинов с ацетиленовыми соединениями [1, 2].

В настоящей работе найдено, что фенилаллен при 70° образует с трибутилфосфином 1 : 1 аддукт, который, как и в случае аддуктов с ацетиленами, легко реагирует с электрофилами—бромистоводородной кислотой, бромистыми метилом и аллилом, приводя к образованию в каждом случае смеси двух четвертичных фосфониевых солей. В УФ спектре аддукта отсутствует поглощение, характерное для биполярных соединений. Молекулярный вес, определенный спектрометрически, равен 318.

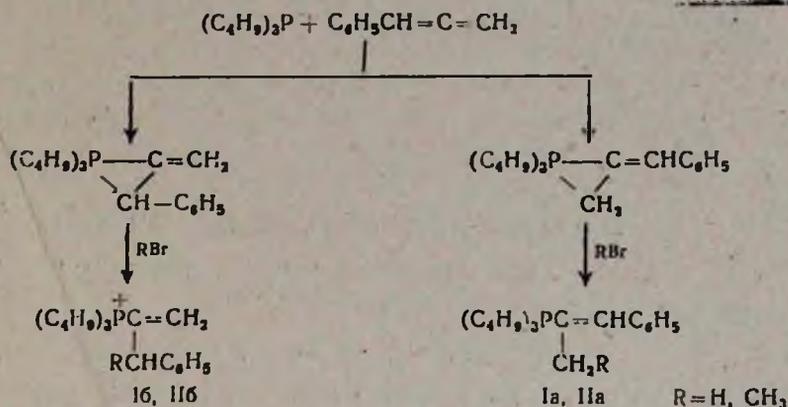
Смесь солей, полученных из аддукта и бромистого водорода, была разделена на пластинке. При этом были выделены и идентифицированы встречным синтезом бромистые соли трибутил- α -метилстирил- (Ia) и α -бензилвинилфосфония (Iб). Встречный синтез проведен по схеме:



В случае взаимодействия аддукта с бромистым метилом полученные бромистые соли трибутил- α -этилстирал- (IIa) и α -метил- β -метил(фенилэтил)фосфония (IIб) разделены на колонке и идентифицированы встречным синтезом по схеме:



На основании приведенных данных можно заключить, что полученный аддукт является смесью двух трехчленных гетероциклических фосфоранов.



Экспериментальная часть

Взаимодействие трибутилфосфина с фенилалленом. К 5,9 г (0,029 моля) трибутилфосфина, нагретого до 70°, добавили 3,4 г (0,029 моля) фенилаллена, и смесь нагревали при той же температуре 4ч. После отгонки непрореагировавших трибутилфосфина и фенилаллена под вакуумом осталось 5,1 г (55%) 1:1 аддукта трибутилфосфина с фенилалленом. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595, 3030, 3065, 3090.

Взаимодействие с бромистоводородной кислотой. К раствору 4,5 г (0,014 моля) аддукта в 10 мл эфира добавили 4,3 мл 40% водного раствора НВг. Эфирный слой отделили, остаток экстрагировали хлороформом. Хлороформный слой высушили и перегнали. После удаления хлороформа остаток тщательно промыли эфиром и высушили под вакуумом. Получили 2,5 г (45%) смеси солей Ia и Ib. Найдено %: $\overline{B\overline{r}}$ 20,72. $C_{21}H_{36}PBr$. Вычислено %: $\overline{B\overline{r}}$ 20,05. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1600, 3030, 3070. ТСХ, силуфол, *изо*-бутиловый спирт : вода : уксусная кислота—4 : 1 : 2. R_f 0,76 и 0,47, что совпадает с R_f Ia и Ib, полученных встречным синтезом.

Взаимодействие с бромистым метилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 2,6 г (0,081 моля) аддукта и 9 г (0,095 моля) бромистого метила получили 1 г смеси солей IIa и IIb с R_f 0,8 и 0,74 в системе вода : гептан : уксусная кислота : бутиловый спирт—1 : 1 : 2 : 5 (ТСХ). Найдено %: С 64,42; Н 9,03; $\overline{B\overline{r}}$ 19,87. $C_{22}H_{38}PBr$. Вычислено %: С 63,92; Н 9,20; $\overline{B\overline{r}}$ 19,37. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1620, 3030, 3065. Соли разделили на колонке диаметром 40 мм, наполненной силикагелем марки Л 100/160, элюент—бутиловый спирт : уксусная кислота : гептан : вода—5 : 2 : 1 : 1. Из 1 г смеси солей выделили 0,5 г соли IIb с R_f 0,74 и 0,2 г соли IIa с R_f 0,8, что совпадает с R_f специально синтезированных образцов.

Взаимодействие с бромистым аллилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 1,4 г (0,004 моля) аддукта и 0,4 г (0,044 моля) бромистого аллила получили 0,5 г (28%) бромаллилата аддукта. Найдено %: $\overline{B\overline{r}}$ 17,74. $C_{24}H_{40}PBr$. Вычислено %: $\overline{B\overline{r}}$ 18,22. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595, 1640, 3030, 3065.

1. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).
2. Г. Ц. Гаспарян, Г. Г. Минасян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 36, 456 (1983).

Армянский химический журнал, т. 37, № 8, стр. 522—525 (1984 г.)

УДК 547—471,1

ПРОИЗВОДНЫЕ АРИЛАЛКИЛАМИНОВ XXI. АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА НИТРИЛОМ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ

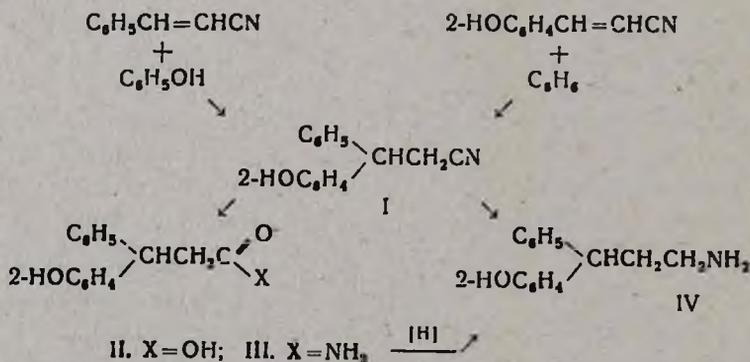
Э. Л. АСОЯН, Р. С. БАЛАЯН и Э. А. МАРҚАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мпджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 2 III 1983

В продолжение исследований по алкилированию фенолов электрофильными олефинами [1—3] изучено взаимодействие нитрила коричной кислоты с фенолом в присутствии треххлористого алюминия.

Использование стехиометрических количеств катализатора [1—3] в данном случае неэффективно, однако применение 3-кратного избытка треххлористого алюминия, согласно [4], приводит с хорошим выходом к нитрилу I. Предполагалось, что, как и в предыдущих работах [3, 5], алкилирование произойдет в орто-положение к оксигруппе. Подтверждением явилась идентификация продукта омыления нитрила I сравнением с известным образцом—3-о-гидроксифенил-3-фенилпропионовой кислотой [3, 5].



Таким образом, орто-ориентирующее влияние гидроксильной группы при алкилировании электрофильными олефинами носит общий характер. Восстановлением нитрила I как алюмогидридом лития, так и над никелем Ренея получен 3-о-гидроксифенил-3-фенилпропиламин (IV). Последний получен также восстановлением амида III, синтезированного пропуская аммиака через бензольный раствор хлорангидрида кислоты II. Идентичность соединений, полученных этими способами, уста-