

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Каралетян, К. Н. Бабаян, Арм. хим. ж., 34, 866 (1981).
2. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Каралетян, К. Н. Бабаян, Арм. хим. ж., 35, 776 (1982).
3. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Каралетян, К. Н. Бабаян, Арм. хим. ж., 37, 116 (1984).
4. J. V. Nef, Lieb. Ann., 308, 264 (1899).
5. F. Straus, Lieb. Ann., 342, 190 (1905).
6. A. Michael, J. prakt. Chem., 46, 209 (1892); 52, 344 (1895).
7. A. L. Henne, W. G. Finegan, J. Am. Chem. Soc., 71, 298 (1949).
8. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 2504 (1952).
9. Свойства органических соединений, под ред. А. А. Потехина, Изд. «Химия», Л., 1984.

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 204--205 (1985 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 124+547.314+661.185.23.3

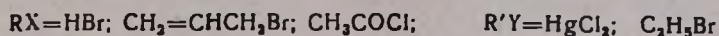
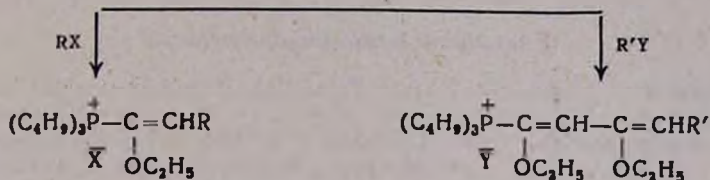
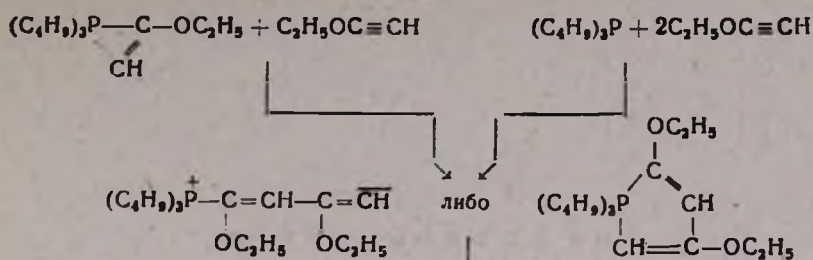
ОБ 1:2 АДДУКТЕ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

Ранее нами было установлено, что трибутилфосфин с алкоксиацетиленами образует 1:1 аддукты, которым на основании данных физико-химических исследований было приписано строение трехчленных гетероциклических фосфоранов [1]. Полученные аддукты легко реагировали с электрофилами с образованием продуктов разрыва С-Р связи с высокими выходами [2].

В продолжение этих исследований найдено, что 1:1 аддукт этоксиацетилена с трибутилфосфином реагирует при комнатной температуре с этоксиацетиленом, переходя в 1:2 аддукт (А), идентифицированный определением молекулярного веса (эбулиоскопически) и наличием системы сопряженных двойных связей согласно данным ИК спектра. Тот же продукт получен при непосредственном взаимодействии трибутилфосфина с двойным мольным количеством этоксиацетилена.

Полученные данные позволяют приписать аддукту А строение либо фосфобетайна с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме, либо изомерного пятичленного гетероцикла с пятиковалентным атомом фосфора в цикле.

Интересные данные получены при изучении взаимодействия аддукта А с электрофилами. Реакции с бромистым водородом, аллилом и хлористым ацетиленом неожиданным образом привели к продуктам, получающимся при алкилировании этими же реагентами 1:1 аддукта трибутилфосфина с этоксиацетиленом [2], т. е. нуклеофильное замещение сопровождалось разрывом С—С связи. В отличие от этого с хлористой сулемой и бромистым этилом были получены продукты алкилирования без разрыва связей.



К 4,3 г (0,016 моля) аддукта трибутилфосфина с этоксиацетиленом медленно прикапывали 1,1 г (0,016 моля) этоксиацетилена. Реакция шла с саморазогреванием. Найдено М 352. $C_{20}H_{39}O_2P$. Вычислено М 342. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3110, 1650, 1600 и 1550.

К 2,4 г (0,007 моля) полученного аддукта прибавили спиртовой раствор 1,9 г (0,007 моля) хлорной ртути. На следующий день растворитель отогнали, остаток тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 2,2 г (51%) хлористого трибутил-4-хлормеркур-1,3-диэтокс-1,3-бутадиенилфосфония. Найдено %: $\overline{Cl}$ 5,28. $C_{20}H_{39}PO_2HgCl_2$. Вычислено %: $\overline{Cl}$ 5,78. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1550, 1600, 1650.

Аналогично предыдущему опыту из 2,4 г 1 : 2 аддукта трибутилфосфина и этоксиацетилена и 0,8 г (0,007 моля) бромистого этила получили 1,9 г (59%) бромистого трибутил-1,3-диэтокс-1,3-гексадиенилфосфония. Найдено %: $\overline{Br}$ 16,86. $C_{22}H_{44}O_2PBr$. Вычислено %: $\overline{Br}$ 17,74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1550, 1610 и 1650.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Минасян, Г. Ц. Гаспарян, А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 583 (1982).
2. А. М. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 268 (1979).

Г. Г. МИНАСЯН,
А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XI 1984