

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXXIII. ROUTES OF ISOMERIC ALLENIC AND ACETYLENIC AMINOALCOHOLS FORMATION DURING THE REACTION OF ENYNOLS WITH SECONDARY AMINES

R. G. AGHABABIAN, A. P. KHRIMIAN and Sh. O. BADANIAN

The addition of dimethylamine and piperidine to vinylacetylenic alcohols takes place at the 1,2- and 1,4-positions of the enynic system. In the case of 4-penten-2-yn-1-ol and 2-methyl-5-hexen-3-yn-2-ol propargyl type aminoalcohols have been isolated, indicating the possibility of a prototropic rearrangement under addition reaction conditions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc., 78, 107 (1956).
2. Ш. О. Баданян, С. К. Вардапетян, в кн. «Химия непредельных соединений», Изд. АН Арм. ССР, 1979, стр. 7.
3. А. А. Ахрем, Л. Н. Ухова, А. П. Марочкин, В. М. Горюлько, Н. И. Гарбуз, ХГС, 1976, 940.
4. Р. Г. Агабабян, А. П. Хримян, Р. Г. Григорян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 36, 378 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 369—377 (1985 г.)

УДК 547.241

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФОНАТОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. А. ОВСЕПЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН, Г. А. ПАНОСЯН
и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 IV 1985

Разработан способ получения фосфонатов, содержащих β,γ - или α,β -непредельные группы, алкилированием диэтилфосфата соответствующими галогенидами в присутствии межфазных катализаторов. Установлено, что при алкилировании бромистым аллилом в зависимости от природы применяемого основания может быть выделен либо первоначальный продукт нуклеофильного замещения—О,О-диэтилаллилфосфонат, либо продукт его прототропной изомеризации—О,О-диэтил-*транс*-пропенилфосфонат. Реакция с бромистым пропаргилом сопровождается двойственной реакционной способностью субстрата и прототропной изомеризацией.

Библ. ссылок 18.

Благодаря фундаментальным исследованиям Макоши [1] в последние годы в органическую химию прочно вошел принцип межфазного катализа (МФК), внесший коренное изменение проведения самых разнообразных реакций синтетической органической химии. С помощью этого принципа в значительной степени упростились методы реакций алкилирования, элиминирования, требовавшие до этого применения ще-

лочных металлов, их алкоголятов, амидов и др., циклопропанирования, дегалондирования, окисления, поликонденсационных процессов и т. д.

Сравнительно мало исследованы возможности катализаторов межфазного переноса в синтезе фосфорорганических соединений. Основная часть малочисленных исследований в этой области посвящена α -С-алкилированию фосфонатов [2]. Работы же по созданию С—Р связи в двухфазной каталитической системе весьма ограничены.

Макошей в числе многих соединений других классов было описано алкилирование диэтилфосфита хлористым бензилом в присутствии тетрабутиламмонийбромида [3]. В 1981 г. метод МФК нами был успешно применен в синтезе третичных фосфинов [4], фосфонатов [5], а Кабачником и др.—в синтезе насыщенных фосфиноксидов [6]. Несколько позже нами было сообщено и о возможности получения этим методом ненасыщенных фосфиноксидов [7].

Настоящая работа посвящена использованию метода МФК в синтезе диэтиловых эфиров аллил-(I), *транс*-1-пропенил-(II), 2-бутенил-(III), 3-метил-2-бутенил-(IV), 3-хлор-2-бутенил-(V), 2-бутинил-(VI) и фенилэтинилфосфоновых кислот (VII) алкилированием диэтилфосфита соответствующими ненасыщенными галогенидами. Во избежание гидролиза исходных и конечных продуктов реакции проводились в системе жидкость—твердая фаза.

Проведенные исследования показали, что диэтилфосфит успешно алкилируется указанными галогенидами в этой системе в присутствии катамина АБ с образованием ненасыщенных фосфонатов с высокими выходами.

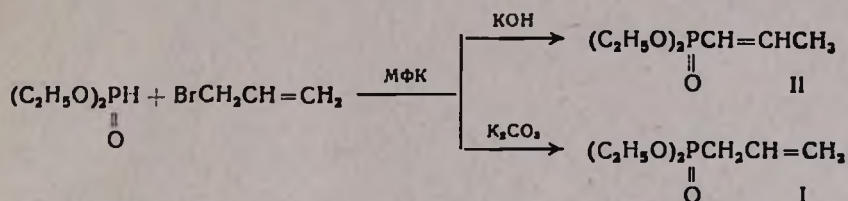
Реакция была детально изучена на примере бромистого аллила. Исследовалось влияние различных факторов: природы растворителя, температуры реакционной среды, продолжительности реакции, природы основания, количества катализатора и основания, а также соотношения реагентов на выходы конечных продуктов. Контроль проводился с помощью ГЖХ реакционной смеси.

Установлено, что реакция практически заканчивается после завершения прикапывания диэтилфосфита к смеси остальных компонентов. Наилучшие выходы были получены при применении 10% избытка бромистого аллила. Опыты по изучению влияния количества катализатора показали, что наиболее высокие выходы достигаются при его применении в количестве 2—4 г на 0,1 моля диэтилфосфита. Большие количества катализатора, как и в случае увеличения количества основания, к существенным изменениям не приводят.

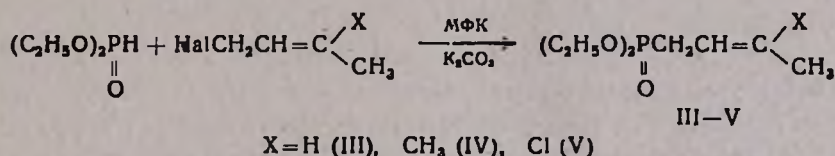
Из использованных растворителей (бензол, эфир, ТГФ, петролейный эфир, гексан) наилучшие выходы были получены в бензоле. Оптимальная температура оказалась при применении едкого кали 20—25°, а поташа—73—75°. Природа основания оказывает существенное влияние не только на выходы полученных продуктов, но и на их строение. Так, при применении едкого кали в указанных выше оптимальных условиях в качестве единственного продукта взаимодействия диэтилфосфита с бромистым аллилом был выделен диэтиловый эфир 1-пропенилфосфоновой кислоты (II) с выходом 78%, образовавшийся в результате про-

тотропной изомеризации первоначального продукта нуклеофильного замещения в условиях реакции. Согласно данным ПМР, выделенный продукт является исключительно *транс*-изомером.

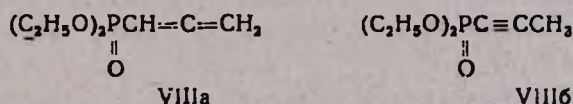
Замена в описанной реакции едкого кали более мягким основанием—поташом—даже при 80—85° полностью предотвращает прототропную изомеризацию, приводя к О,О-диэтилаллилфосфонату I с выходом 90%.



Аналогично в найденных выше оптимальных условиях были получены и аллилфосфонаты III—V с выходами 50—75%. При этом было установлено, что в случае III и IV замена поташа едким кали не оказывает заметного влияния на ход реакции, лишь несколько увеличивая выход IV, т. е. в этих случаях прототропная изомеризация не имеет места. В отличие от этого при переходе к V использование едкого кали сопровождается побочными процессами, приводящими к трудноразделимой смеси продуктов с низким выходом целевого фосфоната.



Интересные результаты были получены при исследовании взаимодействия в двухфазной каталитической системе в присутствии поташа диэтилфосфита с бромистым пропаргиллом. Оказалось, что в зависимости от метода обработки реакционной смеси по завершении реакции могут быть выделены две пары изомерных фосфорсодержащих продуктов VIIa и VIIIб или VIIIб и VIIIв. Так, обработка водой привела к смеси α-алленового и α-ацетиленового фосфонатов VIIa и VIIIб в соотношении 1:1 (на основании данных ПМР).

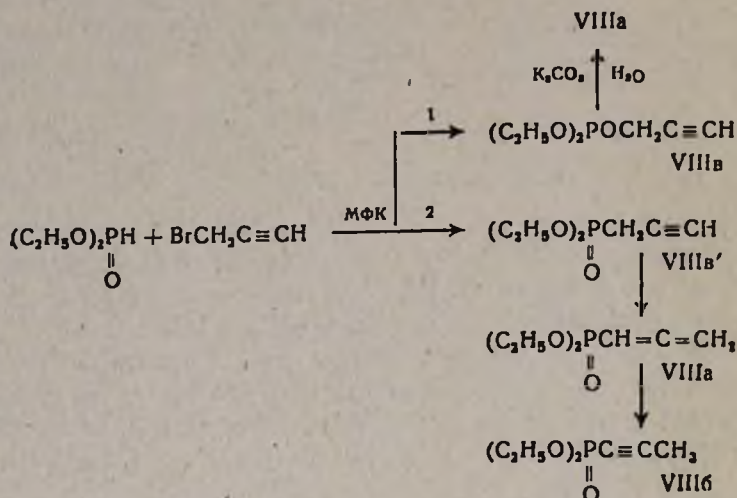


В спектре ПМР смеси VIIa и VIIIб при δ=2,01 м. д. наблюдается дублетный сигнал с $^4J_{\text{P,H}} = 5,0$ Гц от протонов метильной группы, а в области 4,85—5,35 м. д.—мультиплет, характерный для спиновой системы типа A₂B от трех протонов алленовой группировки.

В отличие от этого при «безводной» обработке реакционной смеси, т. е. непосредственной перегонке после фильтрования, неожиданным образом парно с α-ацетиленовым фосфонатом VIIIб был выделен диэтилпропаргилфосфит (VIIIв) в соотношении 70:30 (по ПМР). В спект-

ре ПМР смеси VIIIб и VIIIв имеется дублет при 2,01 м. д. с $J_{P,H} = 5,0$ Гц, соответствующий протонам метильной группы для соединения VIIIб, а при $\delta = 2,83$ и 4,59 м. д.—триплет и дублет дублетов, соответственно, характерные для протонов ацетиленовой и $POCH_2$ групп соединения VIIIв.

На основании полученных данных реакция представляется нам протекающей по схеме:

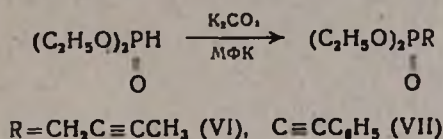


Как видно из схемы, первоначальное взаимодействие компонентов приводит к смеси продуктов, образующихся в результате двух конкурентных реакций О- и Р-алкилирования—пропаргильных соединений VIIIв и VIIIв', из которых первое при обработке реакционной смеси водой подвергается псевдокляйзеновской перегруппировке в алленовый фосфонат VIIIа. Поскольку та же перегруппировка, по-видимому, имеет место и в условиях реакции и перегонки, надо полагать, что О-алкилирование происходит в значительно большей степени, чем можно сказать по выделенному продукту.

По пути 2 тот же алленовый фосфонат VIIIа мог образоваться в результате прототропной изомеризации продукта Р-алкилирования пропаргильного фосфоната VIIIв'. Дальнейшая прототропная изомеризация приводит к α -ацетиленовому фосфонату VIIIб. Не исключена и возможность образования VIIIа в результате реагирования с переносом реакционного центра.

Совершенно иная картина была получена при переходе к 2-бутилбромиду. В результате его взаимодействия с диэтилфосфитом в условиях, аналогичных бромистому пропаргилу, как при обработке реакционной смеси водой, так и без нее, был получен чистый О,О-диэтилбутирилфосфонат с выходом 81%, т. е. реакция не сопровождалась прототропной изомеризацией. Отсутствие продуктов прототропной изомеризации объясняется, по-видимому, затрудняющим влиянием метильного заместителя как на протонизацию α -водородного атома, так и на перемещение электронной пары карбанионного центра в сторону, противоположную от фосфора.

Взаимодействие диэтилфосфита с фенилэтинилбромидом в условиях МФК привело к образованию продукта Р-алкилирования—О,О-диэтилфенилэтинилфосфоната (VII) с выходом 60%.



Ранее нами было установлено, что в реакцию с диалкилфосфинистыми кислотами в межфазных условиях в качестве алкилирующих агентов могут быть вовлечены и 1,3-диены [7], в реакцию со вторичными фосфинами—винилацетиленовые углеводороды [8].

Все наши попытки осуществить аналогичные реакции с диэтилфосфитом не увенчались успехом, что объясняется, по-видимому, значительно меньшей нуклеофильностью фосфонит-аниона по сравнению с фосфинистым и фосfidным.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в растворе CCl_4 при 35°. Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно внутреннего стандарта ТМС, ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20.

Диэтиловый эфир аллилфосфоновой кислоты (I). К смеси 27,6 г (0,2 моля) поташа и 2,5 г безводного катамина АБ в 15 мл бензола добавляют 13,3 г (0,11 моля) свежеперегнанного бромистого аллила. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 30 мл воды. Органический слой отделяют, неорганический экстрагируют эфиром (2×10 мл), эфирные вытяжки присоединяют к органическому слою, сушат над MgSO_4 и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 16,0 г (90%) I, т. кип. 98—99°/12 мм, n_D^{20} 1,4320, d_4^{20} 1,038 [9]. Найдено %: С 47,19; Н 8,43; Р 17,41. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено %: С 47,01; Н 8,38; Р 18,02. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650, 960 (дв. связь), 1250 (P=O), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 5,4—6,2 м (1H, =CH), 5,0—5,4 м (2H, =CH₂), 4,08 м (4H, РОСН₂), 2,51 д. д. т (2H, РСН₃, $^2J_{\text{P,H}} = 23,3$, $J_{\text{H,H}} = 7,0$ и 1,0 Гц), 1,27 т (6H, РОСН₂СН₃, 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир 1-пропенилфосфоновой кислоты (II). К смеси 12,0 г (0,214 моля) порошкообразного КОН и 2 г безводного катамина АБ в 40 мл бензола добавляют 13,3 г (0,11 моля) свежеперегнанного бромистого аллила. При интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 20 мл бензола. Перемешивание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 30 мл воды. После обра-

ботки, аналогичной предыдущей, получено 13,9 г (78%) II, т. кип. 78—79,5°/2,5 мм, n_D^{20} 1,4325, d_4^{20} 1,0331 [10]. Найдено %: С 47,20; Н 8,50; Р 17,52. $C_7H_{15}O_3P$. Вычислено %: С 47,01; Н 8,38; Р 18,02. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1640 (дв. связь), 1250 (Р=О), 1165 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 6,67 д. д. к (1Н, =CHCH₂, $^3J_{P,H} = 21,3$, $J_{H,H} = 17,2$, $J_{H,CH_2} = 6,2$ Гц), 5,62 д. д. к (1Н, РСН, $^2J_{P,H} = 17,0$, $J_{H,CH_2} = 1,5$ Гц), 4,00 м (4Н, РОСН₂СН₂), 1,91 д. т (3Н, $^4J_{P,H} = 1,7$ Гц), 1,25 т (6Н, РОСН₂СН₂, 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир 2-бутенилфосфоновой кислоты (III). Аналогично I из 27,6 г (0,2 моля) поташа, 2,5 г безводного катамина АБ в 15 мл бензола, 14,9 г (0,11 моля) 1-бром-2-бутена и 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 9,6 г (50%) III, т. кип. 96—98°/6 мм, n_D^{20} 1,4380, d_4^{20} 1,0219 [11]. Найдено %: С 50,35; Н 9,01; Р 15,83. $C_8H_{17}O_3P$. Вычислено %: С 50,00; Н 8,85; Р 16,14. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1650 (дв. связь), 1260 (Р=О), 1160 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,28 т (6Н, СН₃), 1,77 м (3Н, =ССН₂), 2,50 м (2Н, СН₂Р), 4,08 м (4Н, ОСН₂), 5—6 м (2Н, СН=СН₂).

Диэтиловый эфир 3-метил-2-бутенилфосфоновой кислоты (IV). Аналогично II из 12 г (0,214 моля) порошкообразного едкого кали, 2 г катамина АБ в 40 мл бензола, 11,5 г (0,11 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена и 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 20 мл бензола получено 14,4 г (70%) IV, т. кип. 112—113°/12 мм, n_D^{20} 1,4450, d_4^{20} 1,0030 [12]. Найдено %: С 52,62; Н 9,76. $C_9H_{19}O_3P$. Вычислено %: С 52,53; Н 9,22. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1660 (дв. связь), 1260 (Р=О), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 5,13 к. сп. (1Н, =СН, $^3J_{P,H} = J_{H,CH_2} = 7,2$ Гц, $J_{H,CH_3} = 1,3$ Гц), 4,03 м (4Н, ОСН₂), 2,41 д. д. (2Н, РСН₂, $^2J_{P,H} = 22,0$ Гц), 1,6—1,8 м [6Н, =С(СН₃)₂], 1,26 т (6Н, ОСН₂СН₂, 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир 3-хлор-2-бутенилфосфоновой кислоты (V). Аналогично I из 27,6 г (0,2 моля) поташа, 2,5 г безводного катамина АБ в 15 мл бензола и 13,75 г (0,11 моля) 1,3-дихлор-2-бутена и 13,8 г (0,1 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 17 г (75%) V, т. кип. 99—101°/1 мм, n_D^{20} 1,5022, d_4^{20} 1,1257 [13]. Найдено %: С 42,71; Н 7,40. $C_8H_{15}ClO_3P$. Вычислено %: С 42,38; Н 7,06. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1670 (дв. связь), 1260 (Р=О), 1170 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 5,54 к. к. (1Н, =СН, $^3J_{P,H} = J_{H,CH_2} = 7,0$, $J_{H,CH_2} = 1,5$ Гц), 4,03 д. к. (4Н, ОСН₂, $J_{P,H} = 9,4$, $J_{H,H} = 7,1$ Гц), 2,59 д. д. к. (2Н, РСН₂, $^2J_{P,H} = 22,0$, $J_{CH_2,CH_2} = 1,3$ Гц), 2,14 д. к. (3Н, =ССН₂, $^3J_{P,H} = 4,7$ Гц), 1,26 т (6Н, РОСН₂СН₂).

Диэтиловый эфир 2-бутинилфосфоновой кислоты (VI). Аналогично I из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 8 г (0,06 моля) 1-бром-2-бутина и 6,9 г (0,05 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 7,6 г (80%) VI, т. кип. 98°/3 мм, n_D^{20} 1,4540, d_4^{20} 1,0490 [14]. Найдено %: С 50,52; Н 7,95; Р 16,28. $C_8H_{13}O_3P$. Вычислено %: С 49,98; Н 7,96; Р 16,69. ИК спектр, ν , см⁻¹: 2235 (С≡С), 1260 (Р=О), 1165 (РОС). Спектр ПМР, δ , м. д.: 4,10 м (4Н,

POCH_2), 2,57 д. к. (2H , POCH_2 , $2J_{\text{P,H}} = 23,3$, $J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 2,5$ Гц), 1,80 д. т. (3H , $=\text{CCH}_3$, $^3J_{\text{P,H}} = 6,6$ Гц), 1,33 т (6H , POCH_2CH_2 , 7,2 Гц).

Диэтиловый эфир фенилэтинилфосфоновой кислоты (VII). Аналогично I из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 10,86 г (0,06 моля) бромфенилацетилена и 6,9 г (0,05 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола получено 7,2 г (60%) VII, т. кип. 149—151°/1 мм, n_D^{20} 1,5315, d_4^{20} 1,1500 [15]. Найдено %: С 60,53; Н 6,22. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено %: С 60,50; Н 6,30. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1260 ($\text{P}=\text{O}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 7,4—7,7 м (5H , C_6H_5), 4,20 д. к. (4H , POCH_2 , $J_{\text{PH}} = 9,31$, $J_{\text{HH}} = 7,2$ Гц), 1,35 т (6H , POCH_2CH_2).

Взаимодействие диэтилфосфита с 1-бром-2-пропином. а) с обработкой водой. К смеси 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола добавляют 7,14 г (0,06 моля) свежеперегнанного 1-бром-2-пропина. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 6,9 г (0,05 моля) диэтилфосфита в 5 мл бензола. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры добавляют 15 мл воды. Органический слой отделяют, неорганический экстрагируют эфиром (2×10 мм), эфирные вытяжки присоединяют к органическому слою, сушат над серноокислым магнием и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 5,7 г (65%) смеси диэтиловых эфиров 1,2-пропадиенил- (VIIIa) и 1-пропинилфосфоновых кислот (VIIIб) в соотношении 1 : 1 (по ПМР), перегнавшейся при 99—100°/1 мм [16]. Найдено %: С 47,25; Н 7,32; Р 17,95. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено %: С 47,73; Н 7,38; Р 17,61. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1960 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 2225 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1270 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,01 д (3H , $=\text{CCH}_3$, $^4J_{\text{PH}} = 5,0$ Гц), 4,08 м (4H , POCH_2), 1,29 т (6H , POCH_2CH_2 , 7,2 Гц), 4,85—5,35 м (3H , $\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$).

б) без обработки водой. Опыт проводился аналогично предыдущему. По завершении реакции после охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь фильтруют, осадок промывают бензолом (2×10 мм). После отгонки растворителя от объединенных фильтратов остаток перегоняют в вакууме. Получено 6,4 г (73%) смеси VIIIб и диэтилпропаргилфосфита (VIIIв) в соотношении 7 : 3 (по ПМР), перегнавшейся при 92—94°/1,5 мм [17, 18]. Найдено %: С 47,35; Н 7,35; Р 18,36. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$. Вычислено %: С 47,73; Н 7,38; Р 17,61. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1270 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,01 д (3H , $=\text{CCH}_3$, $^4J_{\text{PH}} = 5,0$ Гц), 4,08 м (4H , POCH_2), 1,29 т (6H , POCH_2CH_2 , 7,2 Гц), 4,59 д. д. (2H , POCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 10,4$, $J_{\text{HH}} = 2,5$ Гц), 2,83 т (1H , $=\text{CH}$).

Մշակված է β - և α,β -չհագեցած խմբեր պարունակող ֆոսֆոնատներին ստացման եղանակ դիէթիլֆոսֆիտի և համապատասխան հալոգենիդների փոխադրեցության միջնազային կատալիզատորների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ ալիլբրոմիդի դեպքում, կախված օգտագործվող հիմքի բնույթից, կառելի է անջատել կամ նուկլեոֆիլային տեղակալման արդյունք հանդիսացող O,O-դիէթիլալիլֆոսֆոնատը, կամ նրա պրոտոպրոպային իզոմերիզացիայի արդյունքը՝ O,O-դիէթիլ-տրանս-պրոպենիլֆոսֆոնատը: Պրոպարգիլբրոմիդի դեպքում ռեակցիան ուղեկցվում է սուբստրատի երկակի ռեակցիոնունակությամբ և պրոտոտրոպ իզոմերիզացիայով:

SYNTHESIS OF UNSATURATED PHOSPHONATES UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

R. H. KHACHATRIAN, H. A. HOVSEPIAN, R. K. LULUKIAN,
H. A. PANOSSIAN and M. H. INJIKIAN

A method for the preparation of phosphonates containing β , γ - and α,γ -unsaturated groups by the interaction of diethylphosphite with corresponding halides in the presence of interphase catalysts has been elaborated. It has been demonstrated that in the case of allyl bromide it is possible to isolate either O,O-diethylallylphosphonate, as the result of a nucleophile replacement, or O,O-diethyltrans-propenylphosphonate, as the result of its prototropic isomerization, depending upon the nature of the base used. In the case of propargyl bromide the reaction is accompanied by a twofold reactivity of the substrate and a prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
2. E. D'Incan, J. Seyden-Penne, Synthesis, 1975, 516.
3. Michal Fedorynski, Krzysztof Wejciechowski, Zygmunt Matacz, Mieczysław Makosza, J. Org. Chem., 43, 4632 (1978).
4. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
5. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, А. М. Торгомян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).
6. М. И. Кабачник, И. К. Малахова, Е. Н. Цветков, Авт. свид. СССР № 808503; Бюлл. изобр. № 3 (1981).
7. Р. А. Хачатрян, С. А. Овсепян, Р. К. Лулукиан, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 36, 742 (1983).
8. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 690 (1982).
9. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 714.
10. A. H. Ford-Moore, J. H. Williams, J. Chem. Soc., 1947, 1465.
11. А. Н. Пудовик, М. И. Фролова, ЖОХ, 22, 2052 (1952).
12. А. Н. Пудовик, И. В. Шергина, ЖОХ, 27, 2750 (1957).

13. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакисян, Г. А. Паносян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 474 (1981).
14. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 33, 2863 (1963).
15. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1006.
16. А. Н. Пудовик, И. М. Аладжева, Л. Н. Яковенко, ЖОХ, 35, 1210 (1965).
17. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусаинова, ЖОХ, 34, 2410 (1964).
18. Б. И. Ионин, А. А. Петров, ЖОХ, 34, 1174 (1964).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 377—382 (1985 г.)

УДК 547.241

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ ФОСФИНОКСИДОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Р. К. ЛУЛУКЯН, С. А. ОВСЕПЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 IV 1985

Осуществлен синтез ряда β,γ -непредельных фосфиноксидов из диалкил(арил)фосфинистых кислот в условиях межфазного катализа. В качестве алкилирующих агентов использованы как соответствующие галондопроизводные, так и 1,3-диены. Установлено, что в случае пропаргильных галогенидов реакция сопровождается прототропной изомеризацией. Взаимодействием дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-бутином в мягких условиях получен дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксид с высоким выходом.

Библ. ссылок 7.

Окиси третичных фосфинов находят применение в качестве экстрагентов, комплексообразователей, пластификаторов, биологически активных соединений и т. д. Среди этих соединений особое место занимают их ненасыщенные представители, которые могут быть использованы как мономеры для получения огнестойких материалов и антипирены. Широкое использование ненасыщенных фосфиноксидов до последнего времени в сильной степени тормозилось из-за отсутствия доступных способов их получения, связанных в основном с применением таких сильных оснований как щелочные металлы, их алкоксиды или гидриды.

В 1981-1982 гг. нами были разработаны удобные способы получения третичных фосфинов [1, 2] и ненасыщенных фосфонатов [3], основанные на достижениях межфазного катализа (МФК). В 1983 г. было вкратце сообщено о синтезе диэтил- γ,γ -диметилаллилфосфиноксида алкилированием диэтилфосфинистой кислоты γ,γ -диметилаллилхлоридом или изопреном в присутствии катализатора межфазного переноса—катамина АБ—в системе жидкость—твердая фаза [4].

Необходимо отметить, что в синтезе фосфиноксидов раньше нас указанный метод был применен Кабачником с сотр. [5], сообщившими в 1981 г. о получении дифенилбензил- и дифенилбутилфосфиноксидов алкилированием дифенилфосфинистой кислоты соответствующими галогенидами в присутствии йодистого тетрабутиламмония.

Настоящее сообщение является продолжением исследований в этой области и посвящено синтезу диэтилаллил-(I), дифенилаллил-(II), дифе-