

13. Р. К. Лулукян, М. Ж. Овакиян, 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-

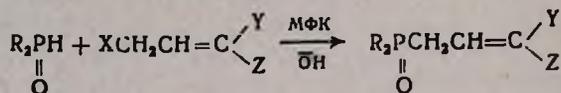
нил-3-метил-2-бутенил-(III), дифенил-3-хлор-2-бутенил-(IV) и дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксидов (V).

Проведенные исследования показали, что диэтилфосфинистая кислота гладко алкилируется бромистым аллилом в бензоле при 60—65° в присутствии порошкообразного едкого кали и каталитических количеств катамина АБ с образованием диэтилаллилфосфиноксида (I) с выходом 82%. В ИК спектре полученного соединения имеются поглощения при 1640 и 970 см⁻¹. характерные для концевой двойной связи, т. е. реакция не сопровождается прототропной изомеризацией.

Аналогичные результаты были получены при переходе к дифенилфосфинистой кислоте.

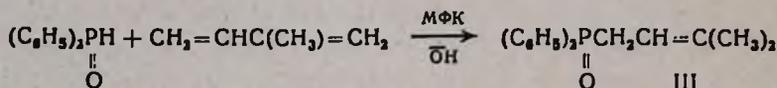
Попытка осуществить те же реакции в суперосновной среде (ДМСО+КОН) привела к смеси изомерных фосфиноксидов с α,β- и β,γ-непредельными группами.

Гладкое протекание реакции алкилирования дифенилфосфинистой кислоты в условиях МФК наблюдалось и в случае 1-хлор-3-метил-2-бутена и 1,3-дихлор-2-бутена. Выходы продуктов реакции—дифенил-3-метил-2-бутенил-(III) и -3-хлор-2-бутенилфосфиноксидов-(IV)—составили при этом 81 и 91%, соответственно.



- I. R=C₂H₅, Y=Z=H, II. R=C₆H₅, X=Z=H,
III. R=C₆H₅, Y=Z=CH₃ IV. R=C₆H₅, Y=Cl, Z=CH₃

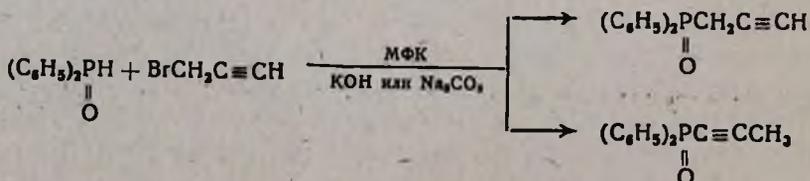
Дифенил-3-метил-2-бутенилфосфиноксид со сравнительно низким выходом (30%) был получен и при использовании в качестве алкилирующего агента изопрена.



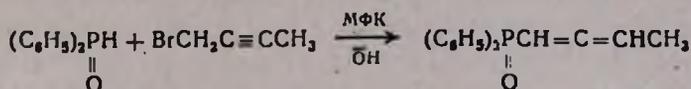
Полученные данные свидетельствуют о 1,4-присоединении. Реакция сопровождается смолообразованием, связанным, по-видимому, с полимеризацией изопрена под действием фосфинит-аниона.

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с бромистым пропаргилом в межфазных условиях при 65° привело к образованию смеси двух изомерных продуктов алкилирования с α,β- и β,γ-ацетиленовыми группировками с общим выходом 83%. α,β-Изомер получается в результате двойной прототропной изомеризации β,γ-изомера в условиях реакции. Алленовый изомер в продуктах реакции не обнаружен, по-видимому, алленообразование является лимитирующей стадией изомеризации.

Попытка предотвратить изомеризацию заменой едкого кали более мягким основанием—содой—оказалась безуспешной.



Реакция бромистого 2-бутинила с дифенилфосфинистой кислотой в условиях МФК в отличие от бромистого пропаргила сопровождалась сильным саморазогреванием, в результате чего при комнатной температуре был получен дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксид с выходом 87%. В ИК спектре имеется поглощение при 1970 см^{-1} , характерное для алленовой группировки, и отсутствуют частоты, присущие тройной связи.



Проведение той же реакции при $60-70^\circ$ привело к смеси двух изомерных продуктов алкилирования с α,β - и β,γ -ацетиленовыми группами с общим выходом 65%. В суперосновной же среде была получена смесь трех изомеров с ацетиленовой, алленовой и сопряженной диеновой группировками.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20. Чистота полученных продуктов проверялась с помощью ТСХ, проводимой на силуфоле в различных системах растворителей. Все опыты проведены в токе аргона.

Диэтилаллилфосфиноксид (I). К смеси 1,12 г (0,02 моля) порошкообразного КОН и 1 г 50% катамина АБ при комнатной температуре добавляют 2,4 г (0,02 моля) бромистого аллила. Температуру реакционной смеси поднимают до 65° и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин прикапывают 2,1 г (0,02 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 15 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение часа при той же температуре. Реакционную смесь охлаждают, органический слой отделяют и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получено 2,4 г (82%) I с т. кип. $100-102^\circ/2 \text{ мм}$.

По данным ГЖХ, вещество индивидуально. ТСХ в системе, гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1:1:2:1), R_f 0,52. Найдено %: С 57,53; Н 10,27. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{PO}$. Вычислено %: С 56,85; Н 10,47. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 970, 1640 (дв. связь), 1260 ($\text{P}=\text{O}$).

Дифенилаллилфосфиноксид (II). К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,8 г (0,015 моля) бромистого аллила при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение часа при той же температуре. Растворитель и бромистый аллил удаляют в вакууме водоструйного насоса, остаток экстрагируют эфиром и после сушки эфир удаляют. Получено 2,3 г (95%) II с т. пл. $96-97^\circ$ [6]. ТСХ в системе гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1:1:2:5), R_f 0,52. Найдено %: С 74,95; Н 6,41; Р 12,74. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{PO}$. Вычислено %: С 74,38; Н 6,20; Р 12,81. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1640 (дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($\text{P}=\text{O}$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с бромистым аллилом в суперосновной среде. К смеси 0,56 г (0,01 моля) КОН в 0,5 мл воды и 15 мл ДМСО при комнатной температуре добавляют 1,2 г (0,01 моля) бромистого аллила и 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой

кислоты. По окончании реакции добавляют воду, осадок отфильтровывают. Получено 2,3 г (95%) вещества. ТСХ в системе гексан: ацетон (4 : 1), выявлено два пятна, R_f 0,77 (а), R_f 0,88 (б). Найдено %: С 73,68; Н 6,21; Р 11,78. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1620 (α, β -дв. связь), 1655 (β, γ -дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Дифенил-3-метил-2-бутенилфосфиноксид (III). а) К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,37 г (0,015 моля) 1-хлор-3-метил-2-бутена при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают 6 ч при той же температуре. После удаления растворителя и непрореагировавшего галогенида остаток экстрагируют эфиром и после сушки эфир удаляют. Получают 2,2 г (81%) III с т. пл. 155—156° [7], ТСХ в системе гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1 : 1 : 2 : 5), R_f 0,48. Найдено %: Р 11,48. $C_{17}H_{19}PO$. Вычислено %: Р 11,35. ИК спектр ν , $см^{-1}$; 1660 (дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

б) К смеси 1,7 г (0,03 моля) КОН, 1 г катамина АБ и 2,3 г (0,03 моля) изопрена прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 20 мл бензола. Смесь нагревают с обратным холодильником 16 ч. После обработки получают 0,8 г (29%) III с т. пл. 155—156°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с полученным в предыдущем опыте. ТСХ в системе гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1 : 1 : 2 : 5), R_f 0,48.

Дифенил-3-хлор-2-бутенилфосфиноксид. К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,87 г (0,015 моля) 1,3-дихлор-2-бутена при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 6 ч при той же температуре. После обычной обработки получают 2,7 г (93%) дифенил-3-хлор-2-бутенилфосфиноксида с т. пл. 103°. ТСХ в системе гексан: хлороформ (2 : 3), R_f 0,35. Найдено %: С 66,20; Н 5,90. $C_{16}H_{16}POCl$. Вычислено %: С 66,09; Н 5,51. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1655 (дв. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-пропином.

а) К смеси 0,84 г (0,015 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ и 1,8 г (0,015 моля) 1-бром-2-пропина при 65° в течение 30 мин прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 5 ч при той же температуре. После обычной обработки получают 2 г (83%) вещества. ТСХ в системе, гептан: вода: уксусная кислота: изобутиловый спирт (1 : 1 : 2 : 5) выявила два пятна. R_f 0,29 (а), R_f 0,76 (б). Найдено %: С 73,62; Н 5,60; Р 12,60. $C_{15}H_{13}PO$. Вычислено %: С 73,00; Н 5,42; Р 12,92. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 2130 (монозам. тр. связь), 2215 (дизам. тр. связь), 1590 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

б) К смеси 2,1 г (0,02 моля) соды, 1 г катамина АБ и 2,4 г (0,02 моля) 1-бром-2-пропина при 65° в течение 30 мин прикапывают 4 г (0,02 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 6 ч. После обычной обработки получают 3,8 г (79%)

вещества с теми же данными ТСХ и ИК спектра, что и в предыдущем опыте.

Дифенил-1,2-бутадиенилфосфиноксид. К смеси 0,5 г (0,0097 моля) порошкообразного едкого кали, 1 г катамина АБ и 1,3 г (0,0097 моля) 1-бром-2-бутина при комнатной температуре в течение 1 ч прикапывают 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 5 ч. После обычной обработки получают 2,2 г (87%) дифенил-1,2бутадиенилфосфиноксида с т. пл. 175°. ТСХ в системе ацетон: бензол (1:1), R_f 0,7. Найдено %: С 75,42; Н 5,83; Р 11,86. $C_{16}H_{15}PO$. Вычислено %: С 75,59; Н 5,90; Р 12,20. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1970 (аллен), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-бутином в условиях МФК при 65°. Из 1,1 г (0,02 моля) порошкообразного КОН, 1 г катамина АБ, 2,7 г (0,02 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 30 мл бензола при проведении опыта при 65° после обычной обработки получают 3,1 г (65%) вещества. Найдено %: Р 11,35. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 2210 (α,β -тр. связь), 2255 (β,γ -тр. связь), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 1-бром-2-бутином в суперосновной среде. К смеси 0,65 г (0,012 моля) КОН в 1 мл воды и 15 мл ДМСО при комнатной температуре добавляют 2 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты и 1,73 г (0,013 моля) 1-бром-2-бутина. После обычной обработки получают 2,4 г (94%) вещества. Найдено %: Р 12,72. ИК спектр, ν , $см^{-1}$: 1970 (аллен), 2210 (α,β -тр. связь), 1610, 1640 (сопр. диен), 1595 (бенз. кольцо), 1260 ($P=O$).

ՄԻՋՅՈՁԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶՐ ԶՁԱԳԵՅԱՄ ՖՈՍՖԻՆՕՔՍԻԻՆԵՐԻ ՍԻՔԵՉՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Կ. ԼՈՒԼՈՒԿՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացված է դիալկիլ-(արիլ)-ֆոսֆինաթթուներից β , γ -չհագեցած խումբ պարունակող ֆոսֆինօքսիդների սինթեզը միջֆազային կատալիզի պայմաններում: Որպես ալիլացնող ազնվածներ օգտագործվել են ինչպես համապատասխան հալոգենածանցյալները, այնպես էլ 1,3-դիենները: Ցույց է տրված, որ պրոպարգիլ հալոգենիդների դեպքում ռեակցիան ուղեկցվում է պրոտոնոպային իզոմերիզացիայով: Մեղմ սլայմաններում դիֆենիլֆոսֆինաթթուն 1-բրոմ-2-բուտենի հետ փոխազդելիս բարձր ելքով ստացվում է դիֆենիլ-1,2-բուտադիենիլֆոսֆինօքսիդ:

SYNTHESIS OF UNSATURATED PHOSPHINE OXIDES UNDER CONDITIONS OF INTERPHASE CATALYSIS

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

The synthesis of phosphine oxides containing β,γ -unsaturated groups from dialkyl-(aryl)-phosphinic acids under catalytic conditions has been realized. Both appropriate halogen derivatives and 1,3-dienes have been used as alkylating agents. It has been demonstrated that in the case of

propargyl halides the reaction is accompanied by a prototropic isomerization. On interaction of diphenyl phosphinic acid with 1-bromo-2-butene under mild conditions diphenyl-1,2-butadienylphosphine oxide has been obtained in high yields.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 35, 690 (1982).
3. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, А. М. Торгомян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 34, 889 (1981).
4. Р. А. Хачатрян, С. А. Овсепян, Р. К. Лулукиян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 38, 742 (1983).
5. М. И. Кабачник, И. Г. Малахова, Е. Н. Цветков, Авт. свид. СССР № 808503, Бюлл. изобр. № 8 (1981).
6. М. Ж. Овакимян, Ж. А. Аклян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. СССР № 551337, Бюлл. изобр. № 11 (1975).
7. Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. СССР № 988822, Бюлл. изобр. № 2 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 6, стр. 382—386 (1985 г.)

УДК 542.947+547.12+547.333+547.388

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

CLXXXVIII. СИНТЕЗ ИМИНОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ АЛЛИЛЕНАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. М. ГАЛОЯН, Дж. В. ГРИГОРЯН, А. А. ЧЕРКЕЗЯН и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 VI 1984

Установлено, что галоидные соли диметил-диаллил-, -диметаллил-, -фурфурилметаллил- и -2-циклогексенилметаллиламмония под действием первичного амина в присутствии едкой щелочи образуют имины с хорошими выходами. Показано, что в отсутствие едкой щелочи указанная реакция не протекает.

Табл. 2, библиограф. ссылок 5.

Ранее было показано, что диалкилаллиламмониевые соли, содержащие в качестве потенциальной α -непредельной β -галоидэтильную [1] или пропаргильного типа группу, в водно-щелочной среде под действием первичных аминов в результате перегруппировки-расщепления образуют имины с высокими выходами.

В продолжение этих исследований нами изучено поведение по отношению к первичным аминам аммониевых солей, содержащих в качестве потенциальной α -непредельной группы аллильную или металллильную группу.