

2. Григорян Г. О., Сафарян М. А., Григорян К. Г., Гюлалирян Л. Н. — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 19, с. 1034.
3. Сидановская Р. Э. — Влияние примесей на скорость фазового превращения полугидрата в гипс. Гипс и фосфогипс, НИУИФ. М., Госхимиздат, 1958.
4. Теймуров Г. С., Мустафаев Н. М., Чирагов М. И., Мамедов Х. С. — Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1979, № 15, с. 1489.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 365—369 (1986 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.185+547.379

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ

А. С. ПОГОСЯН, А. М. ТОРГОМЯН, Н. Н. ГОДОВИКОВ и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VI 1985

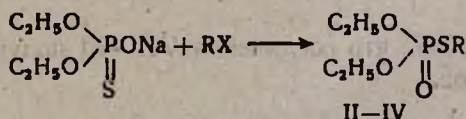
Синтезирован ряд тиолофосфатов с β,γ -непредельной группой. Показано, что взаимодействие О,О-диэтил-S-(4-хлор-2-бутенил)тиофосфатов с трибутилфосфином, в отличие от аминов, сопровождается прототропной изомеризацией.

Библ. ссылок 2.

Ранее в поисках новых фосфорорганических средств защиты растений нами был получен ряд тиолофосфатов с β,γ -двойной связью [1].

Настоящее сообщение посвящено синтезу О,О-диэтил-S-(3-фенил-2-пропинил)-(II), О,О-диэтил-S-(2-бутинил)-(III), О,О-диэтил-S-(3-фенил-2-пропенил)тиофосфатов (IV) и тиолофосфатов VII—XI с δ -замещенной β,γ -непредельной группой.

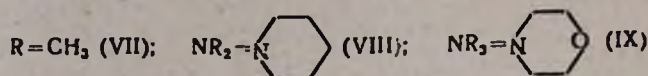
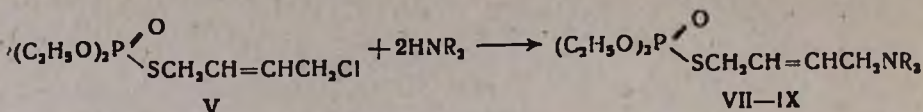
Соединения II—IV получены взаимодействием О,О-диэтилтиофосфата натрия (I) с соответствующими галогенидами с выходами 50—60%. Реакция ни в одном случае не сопровождалась прототропной изомеризацией.



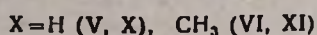
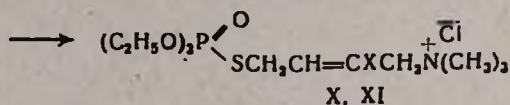
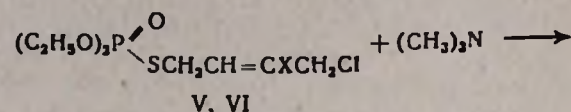
X = Br, Cl; R = $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ (II); $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (III); $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (IV).

В качестве исходных соединений в синтезе тиолофосфатов VII—XIII использованы описанные в предыдущем сообщении δ -хлорсодержащие тиолофосфаты V и VI, полученные на основе 1,3-диенов [1]. Как и следовало ожидать, они оказались удобными реагентами для перехода к разнообразным функционально замещенным тиолофосфатам.

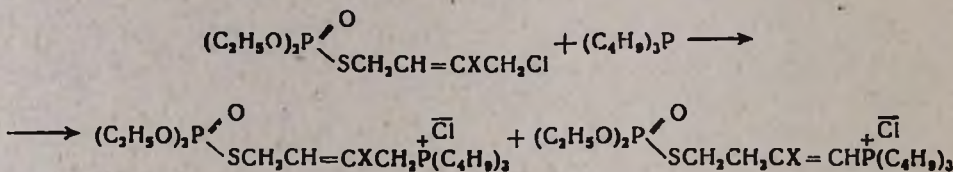
Так, тиолофосфат V, полученный на основе бутадиена, реагирует с пиперидином в эфирном растворе с образованием гидрохлорида пиперидина и соответствующего δ -пиперидинотиолофосфата VIII с высоким выходом. Аналогично идет реакция с морфолином и диметиламином.



В качестве нуклеофилов в реакцию с δ -хлортиофосфатами были вовлечены также третичные амины и фосфины. Реакции с триэтиламинем в эфирном растворе при слабом нагревании привели к соответствующим функционально замещенным аммониевым солям X, XI с двойной связью в β, γ -положении.



В отличие от этого с трибутилфосфином была получена смесь соединений с α, β - и β, γ -непредельными группами, образующаяся в результате прототропной изомеризации.



Все попытки перевести полученную смесь в чистое соединение с α, β -непредельной связью нагреванием с трибутилфосфином не увенчались успехом.

Следует отметить, что соединения VII—XI получены в виде смеси *цис-транс*-изомеров.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer-R12B» с рабочей частотой 60 МГц.

O,O-Диэтилтиофосфат натрия получен по описанному методу [2].

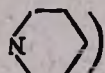
O,O-Диэтил-*S*-(3-фенил-2-пропинил)тиофосфат (II). К раствору 9,6 г (0,05 моля) диэтилтиофосфата натрия (I) в 60 мл ацетонитрила по каплям прибавляли 9,8 г (0,05 моля) фенилпропаргилбромид. Смесь при перемешивании кипятили 5 ч. Затем осадок отфильтровывали, отгоняли ацетонитрил, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 7,5 г (53%) II с т. кип. 180—182°/2 мм, n_D^{20} 1,5425. Найдено %: С 54,15; Н 6,24; Р 9,56; S 10,85. $C_{13}H_{17}PO_2S$. Вычислено %: С 54,92; Н 5,98;

P 10,91; S 11,26. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1580 (C_6H_5), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 4,16 д. к. (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}}=9,3$, $J_{\text{H,H}}=7,0$ Гц), 3,80 д (2H, SCH_3 , $^3J_{\text{P,H}}=14,3$ Гц), 1,31 т (6H, POCH_2CH_3), 7,3 (5H, C_6H_5).

О,О-Диэтил-S-(2-бутинал)тиофосфат (III). Получен аналогично предыдущему. Из 5,9 г (0,03 моля) I и 4,0 г (0,03 моля) 1-бром-2-бутина получено 3,9 г (59%) III с т. кип. 112—113°/1 мм, n_D^{20} 1,4797. Найдено %: C 42,90; H 7,15; P 13,55; S 14,20. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: C 43,20; H 6,70; P 13,90; S 14,40. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 4,12 д. к (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}}=9,3$ Гц, $J_{\text{H,H}}=7,0$ Гц), 3,45 д. к (2H, SCH_3 , $^3J_{\text{P,H}}=12,7$, $J_{\text{H,H}}=2,7$ Гц), 1,78 т (3H, $\equiv\text{SCH}_3$), 1,30 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(3-фенил-2-пропенил)тиофосфат (IV). Получен аналогично предыдущему. Из 9,6 г (0,05 моля) I и 7,7 г (0,05 моля) 1-хлор-3-фенил-2-пропена получено 7,0 г (48%) IV с т. кип. 174—175°/1 мм, n_D^{20} 1,5450. Найдено %: C 54,21; H 5,90; P 11,14; S 11,0. $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: C 54,50; H 6,64; P 10,83; S 11,18. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1600 ($\text{C}=\text{C}$), 1580 (C_6H_5), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 7,27 (5H, C_6H_5), 6,54 м (1H, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$, $^3J_{\text{H,H}}=15,3$ Гц), 6,26 м (1H, $=\text{CHCH}_2$, $J_{\text{H,CH}}=6,7$ Гц), 4,08 д. к (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{P,H}}=9,2$, $J_{\text{H,H}}=7,0$ Гц), 3,57 д. д (2H, $=\text{CHCH}_2$, $J_{\text{H,P}}=15,3$ Гц), 1,25 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(4-диметиламино-2-бутенил)тиофосфат (VII). Через раствор 5,1 г (0,02 моля) О,О-диэтил-S-(4-хлор-2-бутенил)тиофосфата (V) в 20 мл абс. эфира пропускали при охлаждении 0,9 г (0,04 моля) диметиламина. Затем перемешивали при комнатной температуре 5 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли эфир, а остаток высушивали под вакуумом. Получено 5,1 г (90%) VI. Найдено %: C 44,23; H 8,10; P 11,91; S 11,55. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{PO}_3\text{SN}$. Вычислено %: C 44,94; H 8,23; P 11,61; S 11,98. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 5,70 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,10 д. к (4H, POCH_2CH_3), 3,53 д. д и 3,47 д. д (2H, $\text{SCH}_2\text{CH}=\text{}$, $J_{\text{P,H}}=14,7$, $J_{\text{H,H}}=6,7$ Гц), 2,8—3,0 м (2H, NCH_3 , $J_{\text{H,H}}=6,0$ Гц), 2,14 с и 2,11 с (6H, NCH_3), 1,27 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(4-пиперидино-2-бутенил)тиофосфат (VIII). Смесь 10,3 г (0,04 моля) V и 7,5 г (0,088 моля) пиперидина в 20 мл абс. эфира перемешивали 12 ч, затем обрабатывали аналогично предыдущему. Получено 11,2 г (80%) VIII. Найдено %: C 51,22; H 9,01; P 9,79; S 10,75. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{PO}_3\text{SN}$. Вычислено %: C 50,81; H 8,46; P 10,09; S 10,42. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1655 ($\text{C}=\text{C}$), 1265 ($\text{P}=\text{O}$), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 5,60 м (2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 4,03 д. к (4H, POCH_2CH_3 , $^3J_{\text{H,P}}=9,3$, $J_{\text{H,H}}=7,0$ Гц), 3,40 м (2H, SCH_2 , $J_{\text{H,P}}=15,3$ Гц), 2,87 м (2H, $=\text{CHCH}_2\text{N}$), 2,30 ш (4H, NCH_2), 1,40 ш (6H, , 1,28 т (6H, POCH_2CH_3).

О,О-Диэтил-S-(4-морфолино-2-бутенил)тиофосфат (IX). Получен аналогично предыдущему. Из 3,8 г (0,015 моля) V и 2,6 г (0,03 моля) морфолина получено 3,9 г (85%) IX. Найдено %: С 46,39; Н 7,24; Р 9,26; S 9,86. $C_{13}H_{24}PO_4SN$. Вычислено %: С 46,60; Н 7,76; Р 10,03; S 10,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр, в CCl_4 , δ , м. д.: 5,65 м (2Н, $CH=CH$), 4,08 д. к (4Н, $POCH_2CH_3$), 3,54 м (6Н, OCH_2 и SCH_2), 2,90 м (2Н, $=CHCH_2N$, $J_{H,N} = 6,0$ Гц), 2,30 м (4Н, NCH_2), 1,28 т (6Н, $POCH_2CH_3$).

Хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонотио-2-бутенил)аммоний (X). Через раствор 4,6 г (0,017 моля) V в 20 мл абс. эфира пропустили при охлаждении 1,0 г (0,017 моля) триметиламина. Через 8 ч эфирный слой декантировали, осадок промывали эфиром и сушили в вакууме. Получено 4,8 г (89%) X с т. пл. 108—110°. Найдено %: С 41,85; Н 8,10; Cl 10,87; Р 8,41. $C_{11}H_{23}PO_3SNCl$. Вычислено %: С 41,50; Н 7,87; Cl 11,87; Р 9,76. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр, в D_2O , δ , м. д.: 5,7—6,3 м (2Н, $CH=CH$), 4,58 д (2Н, $^+NCH_2$, $J_{H,N} = 6,0$ Гц), 4,13 д. к (4Н, $POCH_2CH_3$, $^3J_{H,P} = 9,3$, $J_{H,H} = 7,0$ Гц), 3,57 д. д (2Н, SCH_2 , $^3J_{H,P} = 17,5$, $J_{H,H} = 6,7$ Гц), 3,40 с и 3,38 с (9Н, NCH_3), 1,31 т (6Н, $POCH_2CH_3$).

Хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метил-2-бутенил)аммоний (XI). Получен аналогично предыдущему. Из 5,6 г (0,02 моля) О,О-диэтил-S-(4-хлор-3-метил-2-бутенил)тиофосфата VI и 1,2 г (0,02 моля) триметиламина получено 4,6 г (70%) X с т. пл. 118—120°. Найдено %: С 43,75; Н 7,96; Cl 10,25; Р 10,47. $C_{13}H_{27}PO_3SNCl$. Вычислено %: С 43,43; Н 8,14; Cl 10,70; Р 9,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC).

Взаимодействие О,О-диэтил-S-(4-хлор-2-бутенил)тиофосфата с трибутилфосфином. Смесь 3,8 г (0,015 моля) V и 3,0 г (0,015 моля) трибутилфосфина в 20 мл абс. эфира перемешивали при нагревании 30 ч. Затем эфирный слой декантировали, осадок промывали эфиром и сушили в вакууме. Получено 3,1 г (47%) смеси хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-2-бутенил)фосфония и хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-1-бутенил)фосфония. Найдено %: С 52,17; Н 9,44; Р 12,56; S 6,40. $C_{20}H_{43}P_2O_3SCl$. Вычислено %: С 52,11; Н 9,33; Р 13,46; S 6,95. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (α,β -двойная связь), 1645 (β,γ -двойная связь), 1265 (P=O), 1170 (POC).

Взаимодействие О,О-диэтил-S-(4-хлор-3-метил-2-бутенил)тиофосфата с трибутилфосфином. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 7,1 г (0,026 моля) VI и 5,3 г (0,026 моля) трибутилфосфина получено 6,5 г (52%) смеси хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метил-2-бутенил)фосфония и хлористого трибутил (4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метил-1-бутенил)фосфония. Найдено %: С 52,85; Н 9,07; Р 12,98; S 6,25. $C_{21}H_{45}P_2O_3SCl$. Вычислено %: С 53,10; Н 9,48; Р 13,48; S 6,74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1635 (α,β -двойная связь), 1660 (β,γ -двойная связь), 1265 (P=O), 1170 (POC).

Սինթեզված են մի շարք β,γ -չհագեցած խմբով թիոլոֆոսֆատներ: Յուրյն է տրված, որ ի տարբերություն ամինների, 0,0-դիէթիլ-S-(4-քլոր-2-բուտենիլ)-թիոֆոսֆատի փոխազդեցությունը տրիբուտիլֆոսֆինի հետ ուղեկցվում է պրոտոտրոպ ալին իզոմերիզացիայով:

SYNTHESIS AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF UNSATURATED THIOLOPHOSPHATES

A. S. POGHOSSIAN, A. M. TORGOMIAN, N. N. GODOVIKOV
and M. G. INJIKIAN

The synthesis of certain β,γ -unsaturated thiolophosphates has been realized. It has been shown that unlike amines, the interaction of 0,0-dieethyl-S-(4-chloro-2-butenyl) thiolophosphates with tributylphosphine is accompanied by prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. Арбузов Б. А., Ярмухаметова Д. Х. — Изв. АН СССР, 1960, № 2, с. 1881.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, 369—373 (1986 г.)

УДК 541.127

ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОМЕРНЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ- И 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

А. Г. ГЗЫРЯН, Р. В. ЕГОЯН, О. С. АТТАРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН
и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 5 XI 1985

Показано, что радикальная полимеризация смеси изомерных 3-метил- и 5-метил-1-винилпирозолов является процессом сополимеризации. Определены константы сополимеризации для изомеров. Изучена кинетика гомополимеризации изомеров.

Рис. 3, библиограф. ссылок 4.

В работах [1, 2] изучалась кинетика гомогенной радикальной полимеризации 1-винил-3(5)-метилпирозола в ацетоне и водно-ацетоновых средах. Особенностью полученных результатов явились ускорение полимеризации мономера в присутствии воды (что логично объяснялось конформационными факторами), а также неоднозначность и зависимость порядков по мономеру и инициатору от концентрации мономера. Следует указать, что использованный мономер является смесью двух