

ляться. При больших содержаниях серебро входит в контакт с палладием, образуя неактивный твердый раствор, что приводит к снижению активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Израелян В. Р. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 10, с. 607.
2. Алчуджан А. А., Мантикян М. А. — ЖФХ, 1959, т. 33, № 4, с. 780.
3. Григорян А. Ш., Айказян А. М., Кристостурян Е. Т. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 4, с. 279.
4. Григорян А. Ш. — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 3, с. 199.
5. Григорян А. Ш., Израелян В. Р., Айказян А. М., Мацлян Н. В. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 430.
6. Кулишкин Н. Т., Машкина А. В. — Кин. и кат., 1975, т. 16, № 4, с. 1099.
7. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Семенов Г. И., Левицкий Э. А. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 6, с. 1608.
8. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Балшаков П. И. — Кин. и кат., 1976, т. 17, № 6, с. 1543.
9. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Давидов Э. А., Яковлев А. А. — Кин. и кат., 1974, т. 15, № 6, с. 1486.
10. Зайдман Н. М., Савостин Ю. А. — Кин. и кат., 1977, т. 18, № 1, с. 266.
11. Кулишкин Н. Т., Машкина А. В., Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Ратнер И. Д., Плясова Л. М. — Кин. и кат., 1971, т. 12, № 6, с. 1539.
12. Кравчук Л. С., Купча Л. А., Маркевич С. В. — Кин. и кат., 1979, т. 20, № 1, с. 260.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 389—392 (1986 г.)

УДК 546.18+547.36

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИЭТИЛФОСФИТА С НЕКОТОРЫМИ β-АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

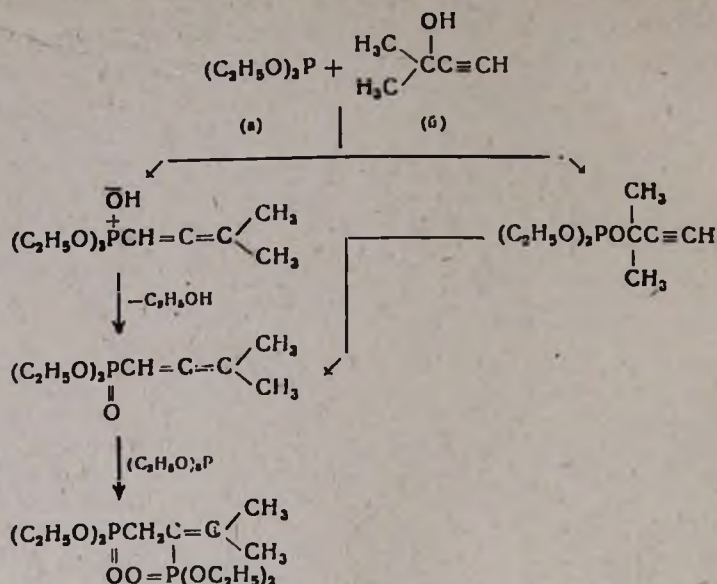
Т. Д. АБРАМЯН, А. М. ТЮРГОМЯН, Г. А. ПАНОСЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 VI 1985

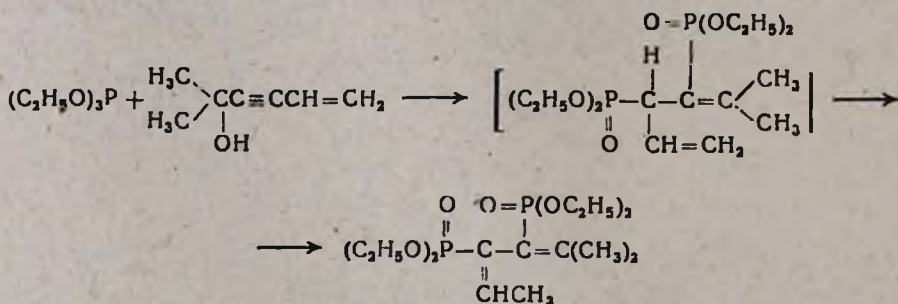
В ходе работ по изучению взаимодействия диметилэтинилкарбинола с третичными фосфинами и три(бисдиметиламином)фосфитом нами была исследована его реакция с триэтилфосфитом. 40-часовое нагревание эквимольных количеств компонентов при 120° привело к 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2-бутену. Его образование можно представить себе протекающим по одной из нижеследующих схем.

Схема (а) включает в себя аномальное нуклеофильное замещение с промежуточным образованием алленилфосфониевого гидроксида, его расщепление на фосфонат и взаимодействие последнего с триэтилфосфитом. Согласно же схеме (б), тот же алленовый фосфонат образуется в результате перэтерификации и последующей псевдоклайзеновской перегруппировки.

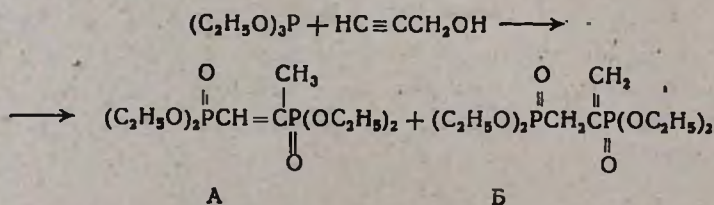


Нами изучено также взаимодействие триэтилфосфита с диметилвинилэтинилкарбинолом, приведшее к образованию 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2,4-гексадиена с выходом 40%. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции без участия концевой двойной связи с последующей прототропной изомеризацией.

Результаты взаимодействия триэтилфосфита с диметилвинилэтинилкарбинолом, на наш взгляд, свидетельствуют в пользу протекания изучаемой реакции через перэтерификацию-перегруппировку (путь б), а не через аномальное нуклеофильное замещение (путь а).



Реакция триэтилфосфита с пропаргиловым спиртом в аналогичных условиях привела к образованию двух изомерных фосфонатов А и Б, в соотношении 1:4, первый из которых получается, по-видимому, в результате прототропной изомеризации второго.



Следует отметить, что в работе [1] было изучено взаимодействие пропаргилового спирта с двойным количеством триэтилфосфита при 130°. По утверждению авторов, в результате реакции получается исключительно дифосфонат А. Тщательное повторение опыта авторов показало, что полученный ими фосфонат, согласно спектрам ПМР, имеет не приведенную ими, а изомерную структуру Б.

Причину расхождения результатов взаимодействия триэтилфосфита с пропаргильовым спиртом в наших условиях и в условиях работы [1] можно объяснить, по-видимому, затрудняющим влиянием триэтилфосфита на процесс прототропной изомеризации.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

Взаимодействие триэтилфосфита с диметилэтинилкарбинолом. 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 3,4 г (0,04 моля) диметилэтинилкарбинола нагревались в запаянной ампуле 40 ч при 120°. После вскрытия содержимое ампулы подвергнуто перегонке в вакууме. Получено 2,4 г (35%) 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2-бутена с т. кип. 142—145°/1 мм, n_D^{20} 1,4592. Данные ИК и ПМР спектров совпадают с литературными [2].

Взаимодействие триэтилфосфита с диметилвинилэтинилкарбинолом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 4,4 г (0,04 моля) диметилвинилэтинилкарбинола получено 2,9 г (39%) 2-метил-3,4-ди(диэтилфосфоно)-2,4-гексадиена с т. кип. 150—154°/1 мм, n_D^{20} 1,4731. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1630 (диен). ПМР спектр (в ССl₄), δ , м. д.: 6,62 м (1Н, =СН, $^3J_{PH} = 18,0$, $J_{H,CH_2} = 6,6$ Гц), 4,04 м (8Н, СН₂СН₂), 2,10 т (3Н, =ССН₂, $^4J_{PH_{цис}} = ^5J_{PH_{цис}} = 3,2$ Гц), 1,74 т (3Н, =ССН₂, $^4J_{PH_{транс}} = ^5J_{PH_{транс}} = 3,0$ Гц), 1,71 д. д (3Н, =СНСН₂, $^4J_{PH} = 3,3$ Гц).

Взаимодействие триэтилфосфита с пропаргильовым спиртом. а) Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 2,3 г (0,04 моля) пропаргилового спирта получено 2,2 г (35%) смеси 2,3-ди(диэтилфосфоно)-1-пропена (Б) и 1,2-ди(диэтилфосфоно)-1-пропена (А), кипящей при 138—144°/1 мм. Найдено %: С 42, 57; Н 8,29; Р 18,91. С₁₁Н₂₄Р₂О₆. Вычислено %: С 42,04; Н 7,64; Р 19,75. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1600, 1640 (С=С). ПМР спектр Б, (в ССl₄) δ , м. д.: 1,32 т (12Н, СН₂СН₂, 7,2 Гц), 2,63 д. д (2Н, СН₂, $^3J_{PH} = 21,3$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 4,05 м (8Н, СН₂СН₂), 5,8+6,8 м (2Н, =СН₂). ПМР спектр А: 1,32 т (12Н, СН₂СН₂, 7,2 Гц), 2,16 д. д (3Н, =ССН₂, $^3J_{PH} = 11,5$ Гц), 4,05 м (8Н, СН₂СН₂), 5,8+6,8 м (1Н, =СН).

б) Опыт проводился по [1]. 6,7 г (0,04 моля) триэтилфосфита и 1,2 г (0,02 моля) пропаргилового спирта нагревали в запаянной ампуле при 130° 40,5 ч. После перегонки содержимого ампулы получено 1,6 г (25%) 2,3-ди(диэтилфосфоно)-1-пропена с т. кип. 142—144°/1 мм. ПМР спектр полученного соединения совпадает с ПМР спектром Б.

1. Chabrier P. E., Phuong N. H., Thuong N. T., Chabrier P. E. — Compt. rend. 1978, т. 286, № 16, стр. 459.
2. Круглов С. В., Ионин Б. И., Петров А. А. — ЖОХ, 1974, т. 44, № 12, с. 2650.

Армянский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 392—393 (1986 г.)

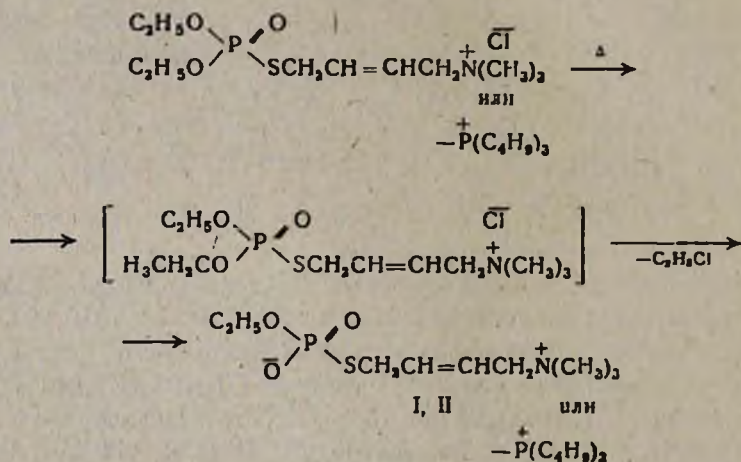
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.185+547.379

НОВЫЙ ТИП ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ БЕТАИНОВ НА ОСНОВЕ ТИОЛОФОСФАТОВ С δ -ОНИЕВЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ В β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНОЙ ГРУППЕ

В предыдущих сообщениях нами был получен ряд тиолофосфатов с аммониевым и фосфониевым заместителями в δ -положении β,γ -непределной группы [1].

В ходе работ по изучению превращений δ -замещенных тиолофосфатов найдено, что тиолофосфаты с триметиламмониевой или трибутилфосфониевой группой в δ -положении кротильной группы при 120—140° отщепляют хлористый этил с образованием бетаинов с положительно заряженным атомом азота или фосфора и отрицательно заряженным атомом кислорода. Реакция происходит согласно схеме:



Отметим, что фосфобетаины этого типа в литературе не описаны. Известны азотсодержащие бетаины на основе виниловых эфиров фосфорной кислоты [2].

Фосфобетаины I и II получены 4-часовым нагреванием исходных тиолофосфатов при 120—140°. Выходы 95 и 92%, соответственно. Хлористый этил идентифицирован с помощью ГЖХ сравнением с известным образцом. Строение соединений I и II установлено методами элементного анализа, ЯМР и ИК спектроскопии. В ПМР спектрах протоны OCH_2CH_2 группы по сравнению с исходными соединениями