

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛФОСФИНА И ТРИ-(БИСДИМЕТИЛАМИНО)ФОСФИНА С НЕКОТОРЫМИ $\beta$ -АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ

Г. Ц. ГАСПАРЯН, Г. Г. МИНАСЯН, М. Ж. ОВАКИМЯН,  
Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

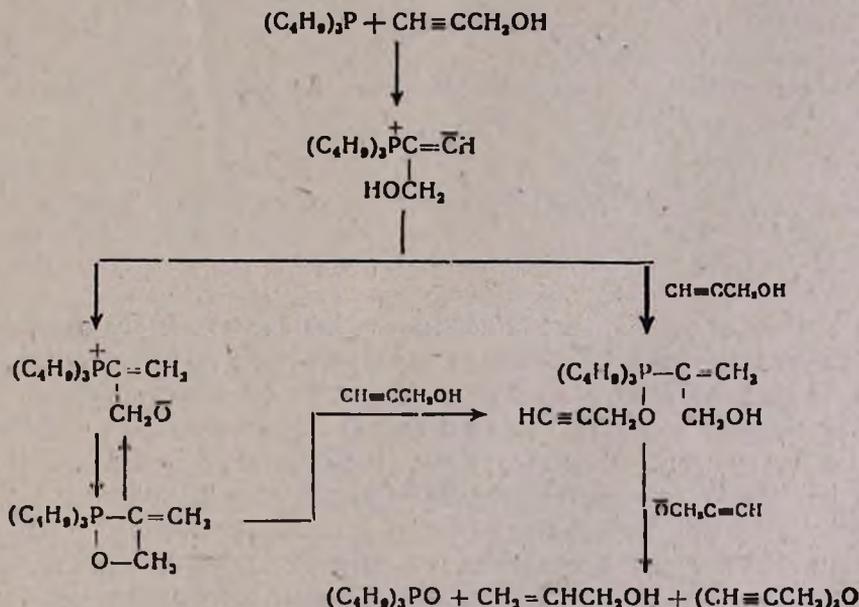
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 IV 1986

Найдено, что  $\beta$ -ацетиленовые спирты могут быть селективно гидрированы до этиленовых с помощью третичных фосфинов. Установлено, что легкость протекания реакции зависит от заместителей в молекуле спирта. Осуществлено взаимодействие три-(бисдиметиламино)фосфина с  $\beta$ -ацетиленовыми спиртами, приведшее к непредельным фосфонатам.

Бябл. ссылок 2.

Ранее нами было вкратце сообщено о том, что пропаргиловый спирт может быть селективно гидрирован до аллилового с помощью третичных фосфинов [1]. Образование аллилового спирта представлялось протекающим по одной из нижеследующих альтернативных схем, включающих промежуточное образование  $\beta$ -фосфобетайна в результате атаки фосфина по центральному углеродному атому пропаргилового спирта.

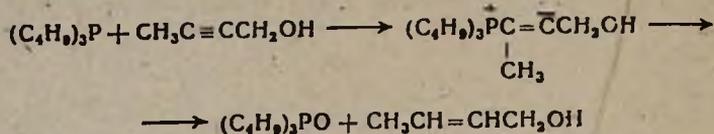


Промежуточное образование фосфобетайна было косвенно подтверждено снятием ИК и УФ спектров по ходу реакции.

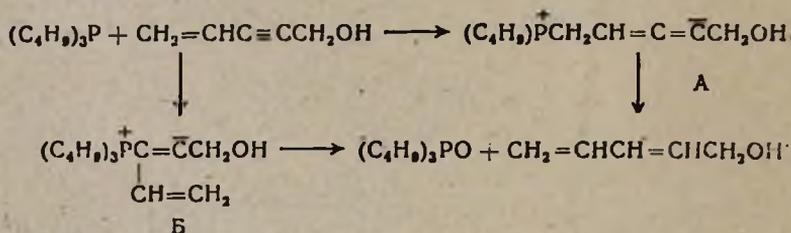
В продолжение этих исследований установлено, что найденная реакция носит общий характер. Ее удается осуществить как с третичными ацетиленовыми спиртами—2-метил-3-бутин-2-олом и 2-метил-5-гексен-3-

ин-2-олом, так и с 2-бутин-1-олом и 4-пентен-2-ин-1-олом, не содержащими терминальных ацетиленовых атомов водорода и отличающимися друг от друга характером заместителей при тройной связи. При этом было показано, что природа заместителей существенным образом отражается на легкости протекания реакции.

Так, взаимодействие 2-бутин-1-ола с трибутилфосфином в отличие от пропаргилового спирта, реагирующего с трибутилфосфином уже при 80°, с заметной скоростью происходит лишь при 140°. В качестве продуктов реакции были выделены 2-бутен-1-ол и трибутилфосфиноксид с выходами 25 и 25,3%, соответственно. Остальная часть исходных соединений без изменений вернулась обратно. На основании электронных факторов можно предположить, что реакция протекает по схеме, включающей атаку фосфина по углеродному атому, связанному с метильной группой.



4-Пентен-2-ин-1-ол реагирует с трибутилфосфином уже при 85° с образованием трибутилфосфиноксида и 2,4-пентадиен-1-ола с выходами 59 и 75%, соответственно. Легкость протекания реакции в этом случае объясняется, по-видимому, как облегчением нуклеофильной атаки, так и промежуточным образованием одного из двух сравнительно стабильных изомерных бетанов А и Б.



Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что метильная группа в  $\gamma$ -положении пропаргилового спирта затрудняет процесс гидрирования, а винильная, напротив, способствует ему.

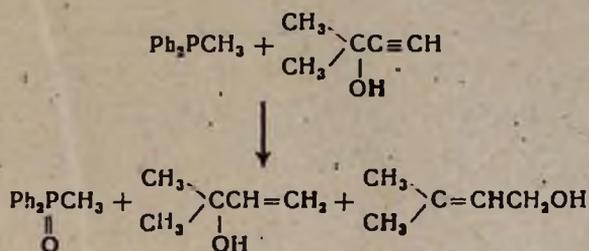
Следует отметить, что ни в случае 2-бутин-1-ола, ни 4-пентен-2-ин-1-ола нам не удалось обнаружить в продуктах реакции соответствующие эфиры (ди-2-бутиниловый и ди-4-пентен-2-иниловый), которые должны были образоваться исходя из схемы реакции. Специально поставленным опытом показано, что ди-2-бутиниловый эфир в условиях реакции полностью подвергается вторичным превращениям с образованием продукта уплотнения.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом при 120° привело к образованию трибутилфосфиноксида (37%), смеси продуктов гидрирования—3-метил-2-бутен-1-ола и 2-метил-3-бутен-2-ола (26%) в соотношении 1,5:1 и 31,8% высококипящего вещества, соответствующего, по данным элементного анализа и масс-спектра, аддук-

ту трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом. Строение его пока нами не установлено.

Аналогично из продуктов реакции трибутилфосфина с 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олом было выделено 55% трибутилфосфиноксида, 60% смеси изомерных 2-метил-3,5-гексадиен-2-ола (I) и 5-метил-1,4-гексадиен-3-ола (II), идентифицированных с помощью данных элементного анализа и ИК спектров. В ПМР спектре (8 м. д.), смеси изомерных спиртов наблюдаются: два синглетных сигнала от протонов метильных групп при 1,28 и 1,35 от *цис*- и *транс*-изомерных форм (I); при 1,76 и 1,81 два уширенных сигнала от протонов метильных групп при  $sp^2$ -гибридизованном атоме углерода в (II); при 4,85 сигнал ОН группы и сложная мультиплетная картина от 4,9 до 6,6 м. д. от наложения сигналов протонов при двойной связи. Получено также 20% аддукта трибутилфосфина и 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола, структура которого нами пока не установлена.

При переходе от трибутилфосфина к дифенилметилфосфину наблюдалось почти количественное гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола.

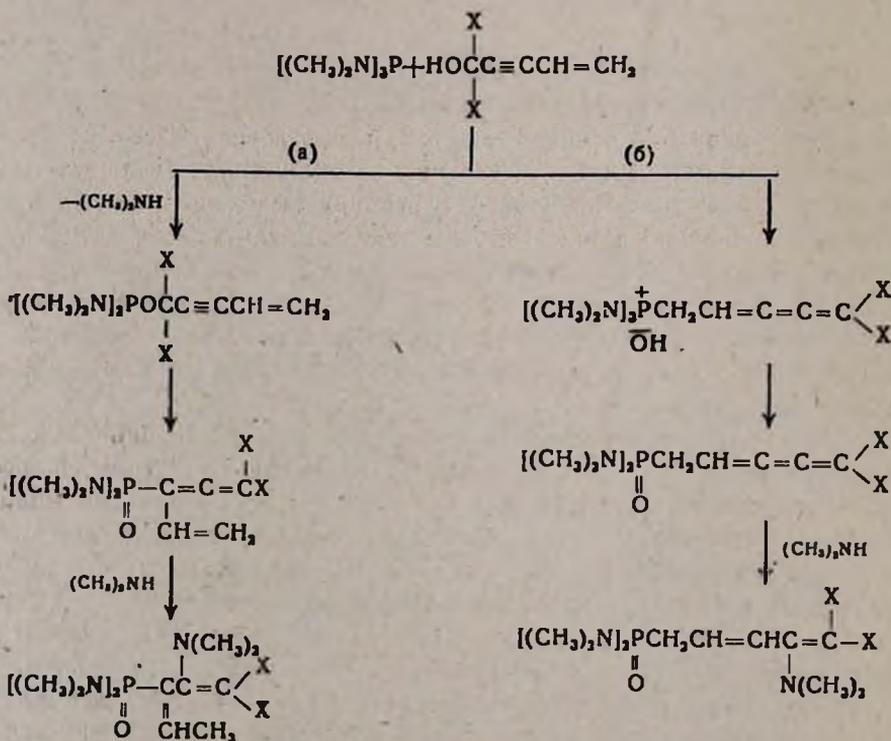
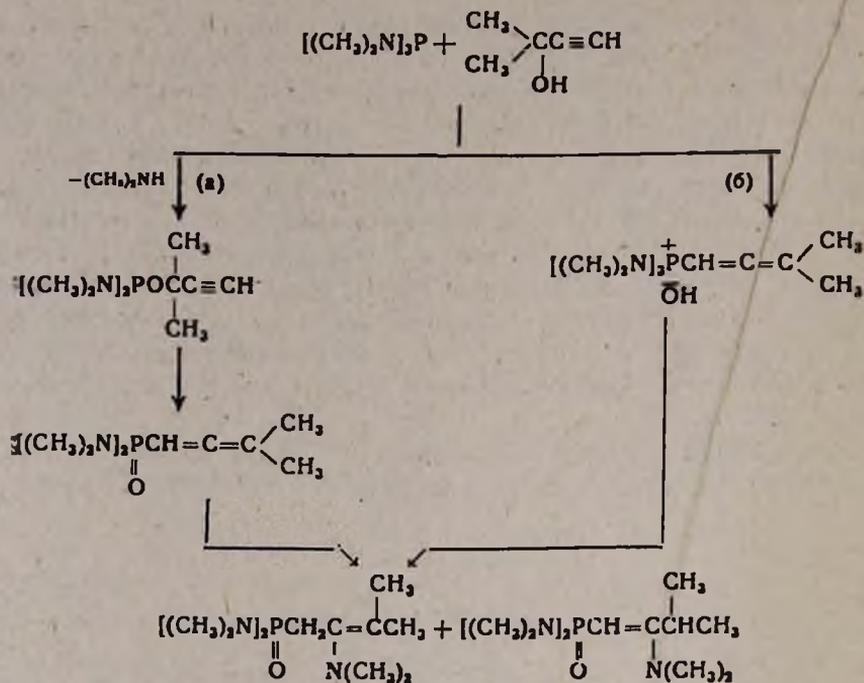


Нами осуществлено также взаимодействие  $\beta$ -ацетиленовых спиртов с три(бисдиметиламино)фосфином. Показано, что 2-метил-3-бутин-2-ол реагирует сходно с 2-пропин-1-олом [2] с образованием смеси бис(диметиламино)-2-диметиламино-3-метил-1- и 2-бутенилфосфиноксидов с общим выходом 45%. Из продуктов реакции выделено также 52% диметиламина. Однако парный ему продукт выделить нам не удалось. Реакция сопровождалась смолообразованием. По всей вероятности, смола представляет собой продукт уплотнения соответствующего алленилфосфиноксида. Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом можно представить себе протекающим по одной из нижеследующих схем.

Схема (а), аналогичная приведенной для 2-пропин-1-ола [2], включает в себя замещение диметиламиногруппы алкоксильной, псевдокляйзеновскую перегруппировку и присоединение диметиламина к образовавшемуся алленилфосфиноксиду. Согласно же схеме (б), тот же алленилфосфиноксид получается в результате реакции аномального замещения и последующего расщепления образовавшейся гидроокиси.

Реакция 4-пентен-2-ин-1-ола с три(бисдиметиламино)фосфином сопровождается сильным саморазогреванием и смолообразованием. Из продуктов реакции выделены бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-2-пропенилфосфиноксид (34%), диметил-4-пентен-2-иниламин (23%) и диметиламин (16%). Для образования фосфиноксида тео-

ретически возможны те же две схемы, что и в случае 2-метил-3-бутин-2-ола.



X = H, CH<sub>3</sub>

Однако нам кажется, что полученные данные в этом случае позволяют сделать выбор между двумя вышеприведенными схемами. В случае протекания реакции по схеме аномального замещения, по-видимому, следовало ожидать образования продукта с неразветвленной цепью. Псевдокляйзеновская же перегруппировка винилпропаргильных фосфитов происходит, как известно, без затрагивания двойной связи. Таким образом, путь (б), по всей вероятности, отпадает, и следует считать, что реакция происходит по схеме (а), включающей в себя псевдокляйзеновскую перегруппировку.

Аналогичный 2-метил-3-бутин-2-олу и 4-пентен-2-ин-1-олу ход реакции наблюдается и в случае 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола. В результате были получены бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-3-метил-2-бутенилфосфиноксид (26%), диметиламин (44%) и смола.

### 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. Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-4», длина колонки 3 м, наполнитель карбовакс 20 М на инертоне АW, газ-носитель—гелий.

*Взаимодействие трибутилфосфина с 2-бутин-1-олом.* 9,9 г (0,049 моля) трибутилфосфина и 3,4 г (0,049 моля) 2-бутин-1-ола нагревали 22 ч при 140° в запаянной ампуле. Перегонкой в вакууме получили 2,7 г (25%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 0,3 г (25%) 2-бутен-1-ола (ГЖХ). Обратнo получили 6 г (61%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм и 2 г (58%) 2-бутин-1-ола (ГЖХ).

*Взаимодействие трибутилфосфина с 4-пентен-2-ин-1-олом.* 7,7 г (0,038 моля) трибутилфосфина и 3,1 г (0,038 моля) 4-пентен-2-ин-1-ола нагревали в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане 16 ч. Перегонкой в вакууме получили 4,9 г (59%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 0,8 г (75%) 2,4-пентадиен-1-ола с т. кип. 80—83°/50 мм. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1600, 1640, 3085 (C=C сопр.), 3300—3500 (ОН). ПМР спектр (CCl<sub>4</sub>),  $\delta$ , м. д.: 4,07 д (2H, OCH<sub>2</sub>, J=5,0 Гц), 4,60 с (1H, OH), 4,9—6,5 м (5H, =CH). Обратнo получили 1,8 г (23%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм.

*Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом.* 8,9 г (0,044 моля) трибутилфосфина и 3,7 г (0,044 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола нагревали при 120° 16 ч в запаянной ампуле. Перегонкой в вакууме получили 3,2 г (34%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 0,3 г (26%) смеси 3-метил-2-бутен-1-ола (I) и 2-метил-3-бутен-2-ола (II) в соотношении 1,5:1. ПМР спектр I (CD<sub>3</sub>OD),  $\delta$ , м. д.: 1,65 ш (6H, =CCH<sub>3</sub>), 4,03 д (2H, CH<sub>2</sub>O, J=6,2 Гц), 4,8 ш (1H, OH), 5,30 уш. т. (1H, =CH). ПМР спектр II (CD<sub>3</sub>OD),  $\delta$ , м. д.: 1,37 с (6H, CH<sub>3</sub>), 4,8—5,3 м (2H, =CH<sub>2</sub>), 4,8 ш (1H, OH), 5,71 д. д. (1H, =CH, J<sub>q</sub>=10,5 Гц, J<sub>mp</sub>=18,0 Гц). Получили также 0,4 г (16%) ацетона (ГЖХ), 165 мл (15%) ацетиленa, дававшего с раствором Илосвая красный осадок и 3,9 г вещества с т. кип. 170—180°/1 мм, которое близко не исследо-

вано. Обратнo получили 2,6 г (29%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм и 0,2 г (5%) исходного спирта (ГЖХ).

*Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олом.*

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 16,4 г (0,081 моля) трибутилфосфина и 8,9 г (0,081 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола получили 9,8 г (55%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 1,8 г (59%) смеси 2-метил-3,5-гексадиен-2-ола и 5-метил-1,4-гексадиен-3-ола, перегнавшейся при 35—40°/11 мм. Найдено %: С 74,49; Н 10,05.  $C_7H_{12}O$ . Вычислено %: С 75,00; Н 10,75. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1595, 1605, 1640 ( $C=C$ ), 3085 ( $=CH_2$ ), 3300, 3450 (ОН). Получили также 4,9 г (20%) вещества с т. кип. 180—185°/1 мм, структура которого пока не установлена. Обратнo получили 4,2 г (25%) трибутилфосфина с т. кип. 84°/1 мм.

*Взаимодействие дифенилметилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом.*

Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 12,3 г (0,0615 моля) дифенилметилфосфина и 5,2 г (0,0615 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола перегонкой получили 4,2 г (31%) дифенилметилфосфиноксида с т. кип. 155°/1 мм и 1,4 г (80%) смеси 3-метил-2-бутен-1-ола (III) и 2-метил-3-бутен-2-ола (IV) в соотношении 1,5:1. ПМР спектр III ( $CD_3OD$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,65 ш (6H,  $=CCH_3$ ), 4,03 д (2H,  $CH_2O$ ,  $J=6,2$  Гц), 4,8 ш (1H, ОН), 5,30 уш. т (1H,  $=CH$ ). ПМР спектр IV,  $\delta$ , м. д.: 1,37 с (6H,  $CH_3$ ), 4,8—5,3 м (2H,  $=CH_2$ ), 4,8 ш (1H, ОН), 5,71 д. д (1H,  $=CH$ ,  $J_c=10,5$  Гц,  $J_{mp}=18,0$  Гц). Получили также 0,4 г (10%) ацетона (ГЖХ) и 0,4 г вещества с т. кип. 196—200°/1 мм. Обратнo получили 6,1 г (49%) дифенилметилфосфина с т. кип. 122°/1 мм и 0,2 г (4%) исходного спирта (ГЖХ).

*Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом.* 6,8 г (0,042 моля) три(бисдиметиламино)фосфина и 3,5 г (0,042 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола нагревали при 120° 16 ч в запаянной ампуле. Перегонкой в вакууме получили 4,8 г (45%) смеси бис(диметиламино)-2-диметиламино-3-метил-1-бутенилфосфиноксида (V) и бис(диметиламино)-2-диметиламино-3-метил-2-бутенилфосфиноксида (VI) в соотношении 4:1, перегнавшейся при 126—130°/1 мм. Найдено %: С 53,95; Н 10,35; Р 11,50.  $C_{11}H_{26}N_3PO$ . Вычислено %: С 53,44; Н 10,52; Р 12,55. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1570, 1630 ( $C=C$ ), 1180 ( $P=O$ ), ПМР спектр V ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,18 д (6H,  $CH(CH_3)_2$ ,  $J=7,2$  Гц), 2,55 д (12H,  $PNCH_2$ ,  $J=9,7$  Гц), 2,87 с (6H,  $NCH_3$ ), 3,60 д (1H,  $PCN$ ,  $J=10,9$  Гц), 4,18 м (1H,  $CH(CH_3)_2$ ). ПМР спектр VI ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,60—1,70 м (6H,  $=C(CH_3)_2$ ), 2,58 д (12H,  $PNCH_2$ ,  $J=9,5$  Гц). Получили также 1 г (53%) диметиламина (ГЖХ). После перегонки в перегонной колбе осталось 3 г смолы.

*Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 4-пентен-2-ин-1-олом.* К 6,3 г (0,038 моля) три(бисдиметиламино)фосфина прикапывали 3,1 г (0,038 моля) 4-пентен-2-ин-1-ола. При этом наблюдали сильную экзотермию. Перегонкой в вакууме получили 3,2 г (34%) бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-2-пропенилфосфиноксида с т. кип. 140—145°/1 мм. Найдено %: С 53,15; Н 9,23; Р 11,50.  $C_{11}H_{24}N_3PO$ . Вычислено %: С 53,87; Н 9,79; Р 12,65. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1590, 1630

(C=C), 1180 (P=O). ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 1,77 д. д (3H, =CCH<sub>3</sub>,  $J_{\text{H,CH}_3} = 6,6$  Гц,  $^1J_{\text{PH}} = 3,0$  Гц), 2,48 с (6H, CH<sub>3</sub>), 2,64 с (12H, PNCH<sub>3</sub>), 5,4—5,7 м (2H, =CH<sub>2</sub>), 6,63 д. к (1H, =CH,  $^2J_{\text{PH}} = 19,5$  Гц). Получили также 0,3 г (16%) диметиламина (ГЖХ) и 1,2 г (23%) 2-диметиламино-2-метил-5-гексен-3-ина с т. кип. 75—77°/95 мм. ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 2,20 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 3,29 с (2H, NCH<sub>3</sub>), 5,20—5,80 м (3H, CH=CCH<sub>3</sub>). Количество смолы в перегонной колбе 4,3 г.

*Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с 2-метил-5-гексен-3-ин-2-олом*, 7,4 г (0,045 моля) три(бисдиметиламино)фосфина и 5 г (0,045 моля) 2-метил-5-гексен-3-ин-2-ола нагревали в запаянной ампуле при 120° 16 ч. Перегонкой в вакууме получили 6,8 г вещества, повторной перегонкой которого удалось выделить и идентифицировать 3,2 г (27%) бис(диметиламино)-1-этилиден-2-диметиламино-3-метил-2-бутилфосфиноксида с т. кип. 125—130°/1 мм. Найдено %: С 57,54; Н 9,40; Р 9,90. C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>PO. Вычислено %: С 57,15; Н 10,26; Р 11,36. ИК спектр,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 1610, 1640 (C=C), 1180 (P=O). ПМР спектр ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 6,28 д. к (1H, =CH,  $^2J_{\text{PH}} = 19,4$  Гц,  $J_{\text{HCH}_3} = 6,7$  Гц), 2,56 д (12H, PNCH<sub>3</sub>,  $^1J_{\text{PH}} = 9,3$  Гц), 2,50 с (6H, NCH<sub>3</sub>), 1,76 д (3H, NC=CCH<sub>3</sub>,  $^3J_{\text{PH}} = 3,3$  Гц), 1,66 д. д (3H, PC=CCH<sub>3</sub>,  $J_{\text{HCH}_3} = 6,7$  Гц,  $^1J_{\text{PH}} = 3,2$  Гц), 1,47 д (3H, NC=CCH<sub>3</sub>,  $^5J_{\text{PH}} = 2,9$  Гц). Получили также 1 г (44%) диметиламина (ГЖХ). Количество смолы в перегонной колбе 2,3 г.

ՏՐԻԲՈՒԹԻԼՅՈՍՖԻՆԻ ԵՎ ՏՐԻ(ԲԻՍԳԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆՈ)ՖՈՍՖԻՆԻ  
ՓՈՒԱԸԳԻԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ  $\beta$ -ԱԿԵՏԻԼԵՆԱՑԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ծ. ԳԱՍԳԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ  $\beta$ -ացետիլենային սպիրտները կարող են ընտրողաբար հիդրվել երրորդային ֆոսֆիններով, առաջացնելով էթիլենային սպիրտներ: Պարզված է, որ ռեակցիայի ընթացքը պայմանավորված է սպիրտի մոլեկուլում եղած տեղակալիչների բնույթով: Տրի(բիսգիմեթիլամինո)ֆոսֆինի և  $\beta$ -ացետիլենային սպիրտների փոխազդեցությամբ ստացված են չհագեցած ֆոսֆոնատներ:

## THE INTERACTION OF TRIBUTHYLPHOSPHINE AND TRI(BISDIMETHYLAMINO)PHOSPHINE WITH SOME $\beta$ -ACETYLENIC ALCOHOLS

G. Ts. GASPARIAN, G. G. MINASSIAN, M. Zh. HOVAKIMIAN  
and M. H. INJIKIAN

It has been found that  $\beta$ -acetylenic alcohols may be selectionally hydrogenated to ethylenic by tertiary phosphines. It has been established that the reactions course depends from substituents in molecule of alcohol. The interactions of tri(bismethylamino)phosphine with  $\beta$ -acetylenic alcohols leads to unsaturated phosphonates.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гаспарян Г. Ц., Киноян Ф. С., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, №12, с. 763.
2. Кондратьев Ю. А., Емельянова О. Н., Швецова-Шиловская К. Д., Негребецкий, В. В., Дымова С. Ф. — ЖОХ, 1977, т. 47, вып. 12, с. 2707.