

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИБУТИЛФОСФИНА I С β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

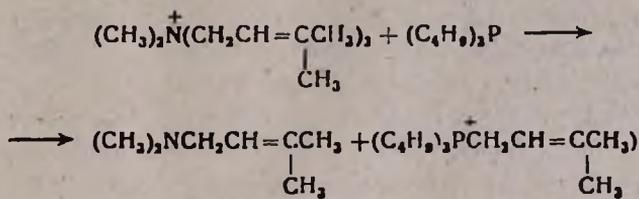
С. А. ЗАЛИНЯН, Р. А. ХАЧАТРЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

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

Поступило 27 II 1986

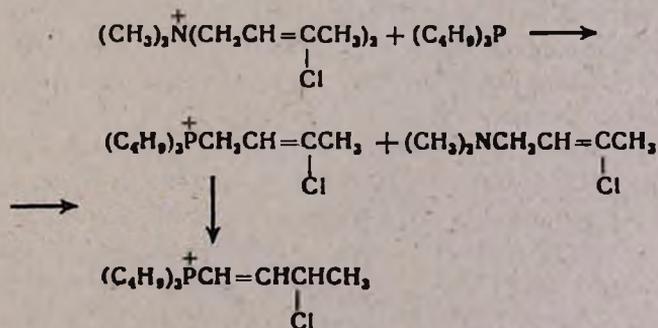
Четвертичные соли аммония широко используются в реакциях С-, О- и N-алкилирования. Мы не нашли в литературе данных о Р-алкилировании при взаимодействии аммониевых солей с фосфинами, за исключением солей манниховских оснований и родственных соединений с чрезвычайно легко отщепляющейся алкилирующей группой [1].

Нами установлено, что трибутилфосфин при 140° алкилируется хлористым диметилди-(γ,γ -диметилаллил)аммонием с образованием хлористого трибутил(γ,γ -диметилаллил)фосфония и диметил- γ,γ -диметилаллиламина с выходами 58 и 39%, соответственно.

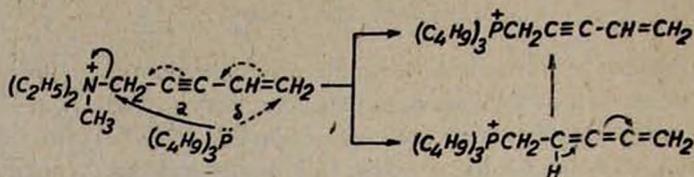


В ИК спектре соли имеется поглощение при 1660 см^{-1} , характерное для β,γ -двойной связи. Примечательно, что в результате реакции получается чистая соль с β,γ -непределельной группой, т. е. процесс не сопровождается прототропной изомеризацией.

Несколько иная картина наблюдается при нагревании трибутилфосфина с хлористым диметилди-(γ -хлоркротил)аммонием. В качестве фосфорсодержащих продуктов реакции в этом случае была получена смесь фосфониевых солей с α,β - и β,γ -непределельными группами с общим выходом 49%.



Нами исследована также реакция трибутилфосфина с йодистым диэтилметил-(3-винилпропаргил)аммонием, приведшая к образованию сходно построенной фосфониевой соли (24%), диэтилметиламина и большого количества смолы, представляющей собой, по-видимому, продукты уплотнения аммониевой и фосфониевой солей с винилпропаргильной группой. Образование продуктов реакции можно представить себе как в результате нормального (S_N2), так и аномального (S_N2') замещения (пути а и б, соответственно), поскольку строение отщепляющейся группы не позволяет сделать выбора между этими двумя путями.



Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20.

Взаимодействие трибутилфосфина с хлористым диметилди-(γ,γ -диметилаллил)аммонием. 4,6 г (0,0228 моля) трибутилфосфина и 4,9 г (0,0228 моля) аммониевой соли нагревали в токе азота при 140° в течение 20 ч. Реакционную смесь экстрагировали эфиром и после отгонки растворителя перегнали. Получен 1 г (39,4%) диметил- γ,γ -диметилаллиламина с т. пл. пикрата $101-102^\circ$, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой в вакууме в токе азота получено обратно 1,8 г (41%) трибутилфосфина с т. кип. $98-100^\circ/10$ мм. Оставшийся после экстрагирования эфиром осадок промыли несколько раз водой, эфиром и высушили в вакууме. Получено 4,1 г (58,33%) хлористого трибутил-(γ,γ -диметилаллил)фосфония, который не удалось закристаллизовать. Найдено %: С 66,25; Н 10,89; Р 10,50; Cl 11,56. $C_{17}H_{36}PCl$. Вычислено %: С 66,55; Н 11,74; Р 10,11; Cl 11,58. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1660 (β,γ дв. св.). Из водного слоя высаживанием получено обратно 1,5 г (29,3%) исходной аммониевой соли. Найдено %: Cl 16,89; $C_{12}H_{24}NCl$. Вычислено %: Cl 16,35.

Взаимодействие трибутилфосфина с хлористым диметилди-(γ -хлоркритил)аммонием. Смесь 3 г (0,015 моля) трибутилфосфина и 3,9 г (0,015 моля) аммониевой соли нагревали в токе азота при 120° 10 ч. Смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт перегнали. Получено 0,6 г (32%) диметил- γ -хлоркритиламина с т. пл. пикрата $117-118^\circ$, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Перегонкой в вакууме получено 1,2 г (42,6%) трибутилфосфина с т. кип. $98-100^\circ/10$ мм. Остаток несколько раз промыли водой, эфиром и высушили в вакууме. Получено 2,4 г (49,6%) смеси хлористых солей трибутил-(3-хлор-1-бутенил) - и трибутил-(3-хлор-2-бутенил)фосфония. Найдено %: С 57,92; Н 10,81; Р 9,02; Cl 11,68. $C_{16}H_{33}PCl_2$. Вычислено %:

C 58,71; H 10,09; P 9,48; \bar{Cl} 10,85. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 (α, β -дв. св.), 1660 (β, γ -дв. св.). Из водной части высаливанием получено обратно 1,3 г (33,3%) исходной аммониевой соли. Найдено %: \bar{Cl} 14,05. $C_{10}H_{18}NCl_3$. Вычислено %: \bar{Cl} 13,73.

Взаимодействие трибутилфосфина с йодистым диэтилметил-(γ -винилпропаргил)аммонием. Смесь 5 г (0,025 моля) трибутилфосфина и 7 г (0,025 моля) аммониевой соли нагревали в токе азота при 55—60° 2 ч. Затем смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт перегнали. Получено 0,4 г (18,4%) диэтилметиламина с т. пл. пикрата 182—183°, не дающего депрессии т. пл. в смеси с известным образцом. Перегонкой в вакууме получено обратно 2,3 г (46%) непрореагировавшего трибутилфосфина с т. кип. 98—100°/10 мм. Остаток в реакционной колбе промыли водой, отделили водный слой от осадка. Осадок растворили в хлористом метиле, высушили сульфатом магния и после отгонки растворителя высушили в вакууме. Получено 2,3 г (24%) йодистого трибутил-(γ -винилпропаргил)фосфония. Найдено %: C 52,00; H 7,94. $C_{17}H_{32}PI$. Вычислено %: C 51,77; H 8,11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1610 ($C=C$ сопр.), 2250 ($C\equiv C$). В процессе реакции образовалось 4,1 г смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Hellmann, O. Schumacher — *Апп.*, 1961, vol. 640, p. 79.

Армянский химический журнал, т. 39, № 7, стр. 459—462 (1986 г.)

УДК 547.333.4+620.197.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ β, γ -НЕПРЕДЕЛЬНУЮ ГРУППУ

Д. Г. РАФАЕЛЯН, С. С. АВАГЯН, Т. Р. МЕЛИКЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 21 02 1986

Ранее нами было показано, что четвертичные аммониевые соли, содержащие 4-фенокси-2-хлор-2-бутенилыгую группу, являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии [1]. С целью исследования зависимости защитных свойств от строения синтезированы новые четвертичные аммониевые соединения I—VI с различными β, γ -непредельными группами.

