

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.18+547.315.1

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХОД  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРОПАРГИЛЬНЫХ  
И ВИНИЛПРОПАРГИЛЬНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ  
С ТРЕТИЧНЫМИ ФОСФИНАМИ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Г. А. МКРТЧЯН, Ф. С. КИНОЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

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

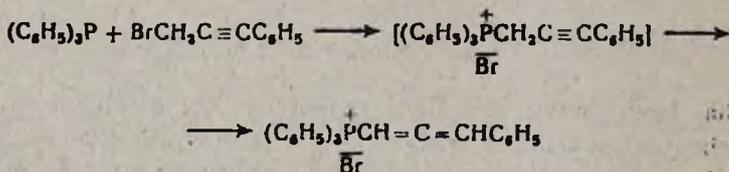
Поступило 12 VI 1986

Изучено влияние различных факторов (природы третичного фосфина, заместителей в молекуле галогенида, растворителя) на ход взаимодействия третичных фосфинов с пропаргильными и винилпропаргильными галогенидами. Разработаны методы синтеза четвертичных фосфониевых солей с 3-фенил-, 3-метил-, 3-изовропенилпропин-2-ильными и 3-фенил-1,2-пропадиенильной группами.

Табл. 11, библиограф. ссылок 2.

Ранее нами было установлено, что 3-фенилпропин-2-илбромид при взаимодействии с трифенилфосфином в растворе бензола образует соль с 3-фенилпропадиен-1,2-ильной группой, получающуюся в результате прототропной изомеризации первоначального продукта нуклеофильного замещения с 3-фенилпропин-2-ильной группой [1].

В настоящей работе показано, что аналогичная картина наблюдается и в таких растворителях различной полярности, как толуол, спирт, эфир, ацетон, ацетонитрил и диметилформамид.

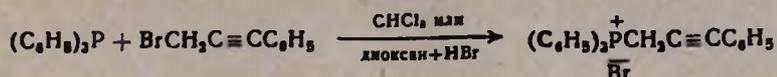


В отличие от этого в результате той же реакции в растворах диоксана и хлористого метилена была получена смесь изомерных фосфониевых солей с алленовой и β-ацетиленовой группами. Образование смеси четвертичных фосфониевых солей с α-алленовой и β-ацетиленовой группами имело место и в таких протоноподвижных растворителях, как нитрометан, малоновый эфир, диметилсульфоксид и, как ни странно, в кислоте.

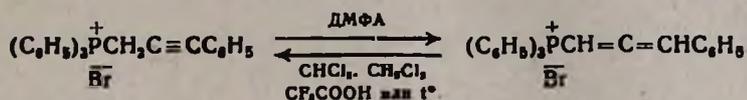
Ход взаимодействия трифенилфосфина с 3-фенилпропин-2-илбромидом в ацетоне контролировался во времени по данным ИК спектров. Через определенные промежутки времени после смешения реагентов образованная соль высаждалась из эфира и снимался ее ИК спектр. Оказалось, что через 2 мин имеется только ацетиленовый изомер, ко-

торый затем полностью переходит в аленовый (через 5 мин присутствия ацетиленового изомера не наблюдалось).

Неожиданным образом взаимодействие тех же компонентов в растворе хлороформа привело к чистой соли с  $\beta$ -ацетиленовой группой [2]. Аналогичный результат был достигнут в смеси диоксана с 48% водным раствором бромистоводородной кислоты.

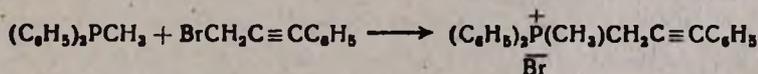


Исследование взаимопревращения двух изомерных солей в различных растворителях показало, что диметилформамид приводит к полному переходу ацетиленового изомера в алленовый. Обратный переход достигается при стоянии растворов алленовой соли в хлористом метиле, хлороформе, трифторуксусной кислоте и при нагревании до температуры плавления. Добавление *n*-ксилола к хлороформному раствору  $\beta$ -ацетиленовой соли сопровождается частичной изомеризацией в  $\alpha$ -алленовую.



«Необычная» изомеризация алленилфосфониевой соли в указанных растворителях, по-видимому, может быть объяснена либо тем, что они образуют с ацетиленовой связью комплексы, делающие ацетиленовый изомер энергетически более выгодным, либо обращением относительных кислотностей ацетиленовой и алленовой форм в указанных растворителях по сравнению с остальными.

Изучение влияния природы фосфина на ход взаимодействия с 3-фенилпропин-2-илбромидом показало, что замена трифенилфосфина дифенилметилфосфином полностью предотвращает прототропную изомеризацию, приводя к образованию как в хлороформе, так и в эфире, ацетоне, бензоле и диметилформамиде чистой соли с  $\beta$ -ацетиленовой группировкой.

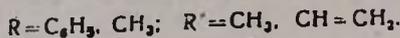
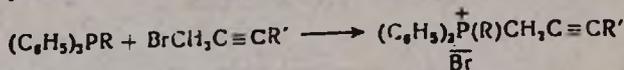


В случае гексаметилтриамидофосфита наблюдается частичная изомеризация.

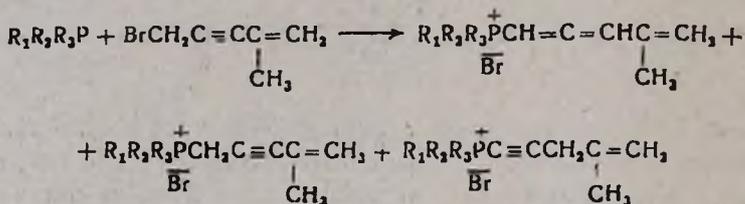
Замена трифенилфосфина трибутилфосфином не оказывает существенного влияния на ход взаимодействия с 3-фенилпропин-2-илбромидом во всех перечисленных растворителях. Здесь интересно отметить, что бромистый трибутил(3-фенилпропадиен-1,2-ил)фосфоний в отличие от трифенильного аналога не подвергается изменениям в растворе хлороформа.

Исследовано также влияние заместителей в молекуле ацетиленового субстрата на ход взаимодействия с третичными фосфинами.

Установлено, что в отличие от 3-фенилпропин-2-илбромиды, бутин-2-ил- и пентен-4-ин-2-илбромиды образуют с трифенил- и дифенилметилфосфинами во всех перечисленных растворителях продукты замещения без изомеризации, что можно объяснить стабилизирующим влиянием  $\gamma$ -заместителя на ацетиленовую структуру. Замена названных фосфинов трибутилфосфином приводит к незначительной изомеризации.



4-Метилпентен-4-ин-2-илбромид занимает промежуточное положение, образуя с трифенилфосфином в эфире и бензоле смесь солей с алленовой и ацетиленовой группировками ( $\alpha$ - и  $\beta$ -ацетиленовые соединения), в ацетоне же и хлороформе—смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -ацетиленовых солей. Чистую соль с  $\beta$ -ацетиленовой связью удастся получить в смеси диоксана с бромистоводородной кислотой. При переходе к трибутилфосфину картина особенно не меняется. В случае дифенилметилфосфина здесь полностью предотвращается прототропная изомеризация.



Полученные данные свидетельствуют о том, что при проведении реакции с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом в ацетоне и хлороформе алленообразование по своей легкости значительно уступает переходу в  $\beta$ -ацетиленовый изомер.

Результаты взаимодействия третичных фосфинов с изученными замещенными ацетиленовыми галогенидами приведены в табл. 1—11.

Как видно из таблиц, синтез чистых трифенил- и трибутилфосфониевых солей с 3-фенилпропин-2-ильной группой удобнее всего осуществлять взаимодействием компонентов в растворе хлороформа. Для алленовых же изомеров этих солей имеется большой набор растворителей. Бензол и хлороформ являются подходящими растворителями в синтезе соли дифенилметил (4-метилпентен-4-ин-2-ил)фосфония, смесь диоксана с бромистоводородной кислотой—в синтезе соли трифенил (4-метилпентен-4-ин-2-ил)фосфония. Синтез дифенилметилфосфониевой соли с 3-фенилпропин-2-ильной группой и солей на основе бутин-2-ил- и пентен-4-ин-2-илбромидов и третичных фосфинов различного строения может быть осуществлен в большом числе растворителей.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на спектрофотометре UV-20, ПМР спектры—на приборе «Perkin Elmer R—12B» с рабочей частотой 60 МГц. Химические сдвиги приведены в шкале относительно внутреннего стандарта

ТМС. ТСХ проведена на «Silufol-254». Хроматограммы проявлены парами йода.

Таблица 1

Взаимодействие трифенилфосфина с 3-фенилпропин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	95	17,53*	1950 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	78	17,52	"
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCHO}$	94	17,21	"
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	82	17,38	"
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	94	17,51	"
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78	17,32	"
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$	82	18,11	"
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	90	18,04	2200 (дизамещ. тр. связь), 1950 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	64	17,35	"
$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	48	17,15	"
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	56	17,41	"
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	98	17,28	"
$\text{CF}_3\text{COOH}$	91	17,82	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$\text{CHCl}_3$	99	17,62	"
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HBr}$ (48% водн. р-р)	74	18,01	"

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Вг}} 17,47$

Таблица 2

Взаимодействие трибутилфосфина с 3-фенилпропин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	80	20,54*	1950 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	54	19,83	"
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	71	20,02	"
$p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	64	19,98	"
$\text{CHCl}_3$	84	20,31	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Вг}} 20,22$ .

1. Бромистый трифенил(3-фенилпропадиен-1,2-ил)фосфоний (I). К раствору 1,3 г (0,005 моля) трифенилфосфина в 7 мл абс. толуола прикапывают раствор 1 г (0,005 моля) 3-фенилпропин-2-илбромиды в 2 мл абс. толуола и смесь перемешивают 6 ч. Оставляют на ночь. Образовавшийся осадок отделяют, промывают абс. эфиром, отфильтровывают

## Взаимодействие дифенилметилфосфина с 3-фенилпропи-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	82	19,95*	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	63	20,12	.
$\text{CHCl}_3$	93	20,43	.

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Вг}}$  20,22.

## Взаимодействие трифенилфосфина с пентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	61	19,92*	2220 (дизамещ. дв. связь), 1615 ( $\text{C}=\text{C}$ сопр.), 930 (монозамещ. дв. связь), 1590 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	86	19,34	.
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	67	19,58	.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	86	19,65	.
$\text{CHCl}_3$	76	20,05	.
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HBr}$ (48% водн. р-р)	70	19,41	.

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Вг}}$  19,62.

## Взаимодействие дифенилметилфосфина с пентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Вг, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	70	22,85*	2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 ( $\text{C}=\text{C}$ сопр.), 930 (монозамещ. дв. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}$	78	22,81	.
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	97	22,93	.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	63	22,77	.
$\text{CHCl}_3$	94	23,31	.

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Вг}}$  23,15.

и сушат в вакууме до постоянного веса. Выход соли I 1,8 г (78%). Найдено %:  $\overline{\text{Вг}}$  17,52.  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{BrP}$ . Вычислено %:  $\overline{\text{Вг}}$  17,47. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1940 (аллен), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо). Спектр ПМР ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,13—8,00 м (21H,  $\text{CH}=\text{}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $J_{\text{PH}}$  13 Гц), 7.0 ( $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ).

Аналогично получен бромистый трибутил(3-фенилпропадиен-1,2-ил)-фосфоний. Т. пл. не удалось определить из-за гигроскопичности.

Таблица 6

Взаимодействие трибутилфосфина с пентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Br, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	85	23,30*	2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 (C=C сопр.), 930 (монозамещ. дв. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	64	23,25	.
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	58	22,85	.
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	81	22,70	.
$\text{CHCl}_3$	68	22,92	.

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Br}}$  23,01.

Таблица 7

Взаимодействие трифенилфосфина с бутин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Br, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	74	20,14*	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$	74	20,07	.
$\text{CHCl}_3$	98	20,51	.
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{HBr}$ (48% водн. р-р)	57	20,60	.

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Br}}$  20,21

Таблица 8

Взаимодействие трибутилфосфина с бутин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено Br, %	ИК спектр, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
$\text{C}_6\text{H}_6$	70	23,52	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$\text{CHCl}_3$	87	24,01	.

\* Вычислено %:  $\overline{\text{Br}}$  23,83.

2. Бромистый трифенил(3-фенилпропин-2-ил)фосфоний (II). а). К раствору 13,2 г (0,05 моля) трифенилфосфина в 60 мл 1,4-диоксана при перемешивании прикапывают 5,6 мл 48% водного раствора бромистоводородной кислоты, затем добавляют 10,4 г (0,055 моля) 3-фенилпропин-2-илбромиды и смесь кипятят 5 мин с обратным холодильником, после чего перемешивают 2 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяют, промывают абс. эфиром и сушат при низком

## Взаимодействие трифенилфосфина с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено $\bar{B}_r$ , %	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$
$C_6H_6$	92	19,22*	2220 (дизамещ. $\beta$ -тр. связь), 2150 (дизамещ. $\alpha$ -тр. связь), 1950 (аллен), 1650 (монозамещ. дв. связь), 1615 ( $C=C$ сопр.), 930 ( $C=CH_2$ ), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$(CH_3)_2NCHO$	90	18,65	-
$C_2H_5OC_2H_5$	23	19,34	-
$CH_3COCH_3$	71	19,41	2220 (дизамещ. $\beta$ -тр. связь), 2150 (дизамещ. $\alpha$ -тр. связь), 1650 (монозамещ. дв. связь), 1615 ( $C=C$ сопр.), 930 ( $C=CH_2$ ), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$CHCl_3$	90	18,72	-
$C_4H_8O_2 + HBr$ (48% водн. р-р)	93	19,21	2220 (дизамещ. тр. связь), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)

\* Вычислено %:  $\bar{B}_r$  18,99

Таблица 10

## Взаимодействие дифенилметилфосфина с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено $\bar{B}_r$ , %	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$
$C_6H_6$	89	22,83*	2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 ( $C=C$ сопр.), 930 (монозамещ. винильн. гр.), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$CHCl_3$	99	22,74	-

\* Вычислено %:  $\bar{B}_r$  23,21.

Таблица 11

## Взаимодействие трибутилфосфина с 4-метилпентен-4-ин-2-илбромидом

Растворитель	Выход, %	Найдено $\bar{B}_r$ , %	ИК спектр, $\nu$ , $cm^{-1}$
$C_6H_6$	63	22,03*	2140 (дизамещ. $\alpha$ -тр. связь), 1950 (аллен), 1650 ( $C=C$ дв. св.), 930 (монозамещ. винильн. гр.), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)
$CHCl_3$	77	22,51	2220 (дизамещ. тр. связь), 1950 (аллен), 1615 ( $C=C$ сопр.), 930 (монозамещ. винильн. гр.), 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо)

\* Вычислено %:  $\bar{B}_r$  22,11.

давлении до постоянного веса. Получают 17 г (74%) соли II с т. пл. 176—178° (в запаянном капилляре). Найдено %:  $\bar{B}r$  17,62; P 6,45.  $C_{21}H_{23}BrP$ . Вычислено %:  $\bar{B}r$  17,47; P 6,77;  $R_f$  0,68 (изобутиловый спирт : вода : уксусная кислота, 2 : 1 : 1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо), 2240 (дизамещ. тр. связь). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,28 д (2H,  $CH_2$ ,  $J_{PH}$  15,5 Гц), 7,2 м (5H,  $=C_6H_5$ ), 7,6—8,0 м (15H,  $C_6H_5$ ).

б) К раствору 1,97 г (0,075 моля) трифенилфосфина в 10 мл сухого хлороформа прикапывают 0,76 г (0,0075 моля) 3-фенилпропин-2-илбромид в 3 мл хлороформа. На следующий день удаляют хлороформ при пониженном давлении. Осадок промывают абс. эфиром и сушат в вакууме при 50—60° до постоянного веса. Получают 3,4 г (99%) соли II с т. пл. 176—178°, не дающей депрессии температуры плавления с полученной в 2а. ИК и ПМР спектры те же, что и в 2а.

Аналогично получен бромистый трибутил(3-фенилпропин-2-ил)-фосфоний. Т. пл. не удалось определить из-за гигроскопичности.

3. Бромистый дифенилметил(3-фенилпропин-2-ил)фосфоний (III). В токе аргона к раствору 0,9 г (0,0045 моля) дифенилметилфосфина в 15 мл абс. бензола прикапывают раствор 0,88 г (0,0045 моля) 3-фенилпропин-2-илбромид в 5 мл абс. бензола и перемешивают 6 ч при комнатной температуре. Оставляют на ночь, бензол удаляют при пониженном давлении, осадок промывают абс. эфиром и сушат в вакууме при 45—50° до постоянного веса. Получают 1,4 г (82%) соли III. Т. пл. не удалось определить из-за гигроскопичности. Найдено %:  $\bar{B}r$  19,95.  $C_{22}H_{20}BrP$ . Вычислено %:  $\bar{B}r$  20,22. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо), 2220 (дизамещ. тр. связь).

4. Бромистый трифенил(пентен-4-ин-2-ил)фосфоний (IV). В токе аргона к раствору 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 10 мл абс. эфира при комнатной температуре в условиях перемешивания добавляют 1,6 г (0,011 моля) пентен-4-ин-2-илбромид в 5 мл абс. эфира. Перемешивание продолжают еще 2 ч. Образовавшиеся кристаллы фильтруют, промывают абс. эфиром и сушат в вакууме при 45—50° до постоянного веса. Получают 2,5 г (61%) соли IV. При 85—90° осмоляется. Найдено %:  $\bar{B}r$  19,92.  $C_{23}H_{20}BrP$ . Вычислено %:  $\bar{B}r$  19,62.  $R_f$  0,7 (изобутиловый спирт : уксусная кислота : вода, 5 : 2 : 1). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060, (бенз. кольцо), 2220 (дизамещ. тр. связь). ПМР спектр ( $CD_3OD$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,7—8,1 м (15H,  $C_6H_5$ ), 5,4—5,7 м (3H,  $CH=CH_2$ ), 4,97 дд (2H,  $\overset{+}{P}CH_2$ ,  $J_{PCH_2}$  16 Гц,  $J_{H/CH_2}$  2 Гц).

Аналогично получены бромистые соли трибутил- и дифенилметил-(пентен-4-ин-2-ил)фосфония. При 75 и 105° соответственно полученные соли осмоляются.

5. Бромистый трифенил(бутин-2-ил)фосфоний (V). В токе аргона к раствору 4,25 г (0,016 моля) трифенилфосфина в 30 мл сухого хлороформа при комнатной температуре в условиях перемешивания прибавляют 2,2 г (0,016 моля) бутин-2-илбромид в 10 мл сухого хлороформа. Продолжают перемешивать еще 6 ч. Оставляют на ночь. Уда-

ляют хлороформ при пониженном давлении, остаток промывают абс. эфиром, образовавшиеся кристаллы сушат в вакууме при 45—50°. Плотность 1,17. Найдено %: С 66,83; Н 5,17; Вг 20,20; Р 7,28.  $C_{22}H_{20}BrP$ . Вычислено %: С 66,85; Н 5,10; Вг 20,21; Р 7,84,  $R_f$  0,66 (бутиловый спирт : вода : этиловый спирт : уксусная кислота, 10 : 4 : 3 : 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо), 2220 (дизамещ. тр. связь). Спектр ПМР ( $CD_2Cl_2$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,6—8,1 (15H,  $C_6H_5$ ), 5,03 д. к (2H,  $CH_2$ ,  $J_{PCH_2}$  16 Гц), 1,7 д. т (3H,  $CH_3$ ,  $J_{PCH_3}$  6,7 Гц,  $J_{CH_2CH_3}$  7 Гц).

6. Бромистый трифенил(4-метилпентен-4-ин-2-ил)фосфоний (VI). К раствору 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 20 мл 1,4-диоксана при перемешивании прикапывают 1,15 мл 48% водного раствора бромистоводородной кислоты, затем добавляют 1,6 г (0,01 моля) 4-метилпентен-4-ин-2-илбромида в 5 мл диоксана. Смесь кипятят 5 мин с обратным холодильником, после чего перемешивают 6 ч при комнатной температуре. На следующий день смесь переносят в делительную воронку, отделяют нижний слой, добавляют к нему абс. бензол. После отгонки бензола остаток промывают абс. эфиром и полученные кристаллы сушат при пониженном давлении. Выход соли VI 3,8 г (93%) с т. пл. 99—101°. Найдено %: Вг 19,21.  $C_{24}H_{22}BrP$ . Вычислено %: Вг 18,99.  $R_f$  0,67 (бутиловый спирт : вода : этиловый спирт : уксусная кислота, 10 : 4 : 3 : 2). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо), 2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 ( $C=C$  сопр.), 930 (конц. дв. связь). Спектр ПМР ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 7,5—8,1 (15H,  $C_6H_5$ ), 5,1 д. д. (2H,  $CH_2$ ,  $J_{PCH_2}$  15 Гц), 6,57 м (2H,  $=CH_2$ ), 1,58 с (3H,  $CH_3$ ).

7. Бромистый дифенилметил(4-метилпентен-4-ин-2-ил)фосфоний (VII). В токе аргона к раствору 1,0 г (0,005 моля) дифенилметилфосфина в 7 мл абс. бензола прикапывают раствор 0,8 г (0,005 моля) 4-метилпентен-4-ин-2-илбромида в 3 мл абс. бензола и смесь перемешивают 6 ч. Оставляют на ночь. Образовавшийся осадок отделяют, промывают абс. эфиром и сушат при пониженном давлении. Выход соли VII 1,6 г (89%). При 75° плавится с осмолением. Найдено %: Вг 23,01.  $C_{18}H_{17}BrP$ . Вычислено %: Вг 23,21. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 690, 750, 1590, 3030, 3050, 3060 (бенз. кольцо), 2220 (дизамещ. тр. связь), 1615 ( $C=C$  сопр.), 930 (монозамещ. дв. связь).

ՏԱՐՔԵՐ ԳՈՐԾՈՆԵՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՆՈՍՅԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ  
ՊՐՈՊԱՐԳԻՒԱՅԻՆ ԵՎ ՎԻՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻՒԱՅԻՆ ՀԱՆՈԳՆԵՐԴՆԵՐԻ  
ՓՈՆԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ԸՆԹԱՅՔԻ ՎՐԱ

Թ. Հ. ԿԱԶԱՏՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՄԿՐՏՅԱՆ, Ն. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տարբեր գործոնների՝ երրորդային ֆոսֆինի, հալոգենիդի մոլեկուլի մեջ տեղակալիչների, լուծիչների բնույթի ազդեցությանը երրորդային ֆոսֆինների և պրոպարգիլային և վինիլպրոպարգիլային հալոգեն-

Երկրորդի փոխազդեցության ընթացքի վրա: Մշակված են 3-ֆենիլ, 3-մեթիլ, 3-իզոպրոպիլ, 3-իզոպրոպիլ-1,2-պրոպանդիոլ-2-իլ- և 3-ֆենիլ-1,2-պրոպանդիոլ-իլ- խմբերով շարժող- դային ֆոսֆոնիումային աղերի ստացման եղանակներ:

## INTERACTION OF PROPARGYLIC AND VINYLPROPARGYLIC HALIDES WITH TERTIARY PHOSPHINES

R. H. KHACHATRIAN, G. A. MKRTCHIAN, F. S. KINOYAN and M. H. INJIKIAN

The influence of various factors, such as the nature of tertiary phosphine, and the substitutes in the halides molecule, as well as the nature of solvent on interaction of tertiary phosphines with propargylic and vinylpropargylic halides has been studied. The methods of tertiary phosphonium salts synthesis with 3-phenyl, 3-methyl, 3-isopropenyl-propine-2-yl. as well as 3-phenyl-1,2-propanediethyl groups have been elaborated.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ақяян Ж. А., Хачатрян Р. А., Инджикян М. Г. — Арм хим. ж., 1976, т. 29, № 5, с. 462.
2. Хачатрян Р. А., Мкртчян Г. А., Киноян Ф. С., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 1, с. 231.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 11, стр. 705—708 (1987 г.)*

УДК 547.812+547.473+547'13

## СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2-ПИРОНА

М. С. САРГСЯН, К. А. ПЕТРОСЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 25 VII 1986

Изучено окисление 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана кислородом в присутствии щелочных агентов. Установлено, что при применении смеси едкого кали и 3-метил-1,3-бутадиола в качестве катализатора с высокими выходами образуется 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон. Показано, что последний при реакции с реактивами Гриньяра образует 2,2-диалкил-4-метил-5,6-дигидро-2Н-пираны, а с бромом—3-бром-4-метил-5,6-дигидро-2-пирон.

Библ. ссылок 6.

Окисление кислородом является одним из наиболее перспективных путей функционализации 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирана (I). Реакцию проводят либо без катализатора [1], либо в присутствии сенсibilизаторов [2]: В результате образуется смесь продуктов, в том числе 4-метил-5,6-дигидро-2-пирон (II).