

СИНТЕЗ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОЛОФОСФАТОВ И БЕТАИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

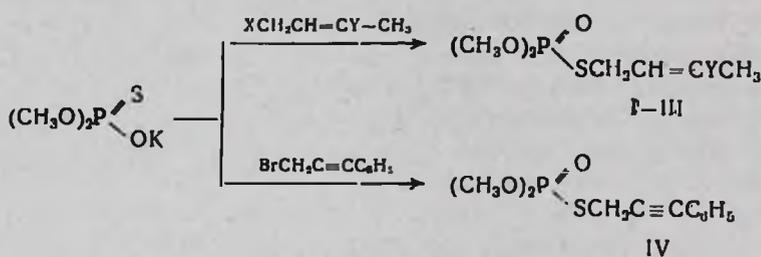
Поступило 4 II 1988

Синтезирован ряд тиолофосфатов с β,γ -непределной группой. Осуществлен переход от β,γ -непределных тиолофосфатов с триметиламмониевой группой в δ -положении к внутренним солям. Установлено, что легкость перехода в бетани в сильной степени зависит от строения радикалов в алкоксильных группах. Библиографический список 6.

В предыдущих сообщениях в поисках новых фосфорорганических пестицидов нами был синтезирован ряд 0,0-диэтилтиолофосфатов с двойной связью в β -положении к атому серы [1, 2].

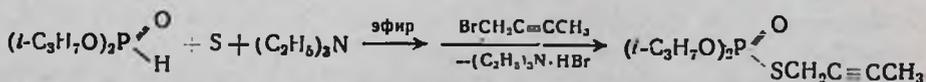
В продолжение этих исследований в настоящей работе осуществлен синтез ряда 0,0-диметил-, 0,0-дипропил- и 0,0-диизопропилтиолофосфатов с β,γ -непределными группами.

Взаимодействием эквимольных количеств диметилтиофосфата калия с соответствующими непределными галогенидами получены тиолофосфаты с бутен-2-, 3-метилбутен-2-, 3-хлорбутен-2- и 3-фенилбутин-2-ильными группами с хорошими выходами.



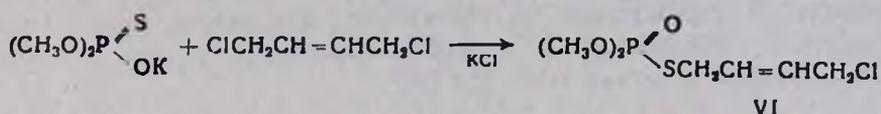
X = Br; Y = H (I); X = Cl; Y = CH₃ (II), Cl (III).

Реакцией эквимольных количеств диизопропилфосфата с элементарной серой и триэтиламином в эфире [3] и дальнейшим прибавлением 1-бромбутена-2 синтезирован 0,0-диизопропил-S-(бутин-2-ил)тиофосфат.

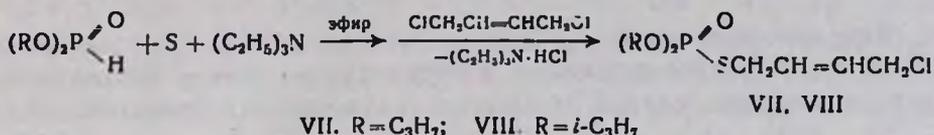


С целью получения разнообразных δ -функционально замещенных тиолофосфатов с β,γ -двойной связью исходя из 1,4-дихлорбутена-2 получены 0,0-диметил-, 0,0-дипропил- и 0,0-диизопропилтиолофосфаты с аллильным атомом хлора в δ -положении.

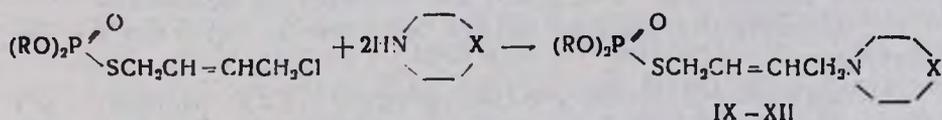
Взаимодействие 5-кратного избытка 1,4-дихлорбутена-2 с диметилтиофосфатом калия в метаноле привело к образованию соответствующего δ-хлортиолофосфата с выходом 55%.



0,0-Дипропильный и 0,0-диизопропильный аналоги были получены взаимодействием соответствующих вторичных фосфитов с элементарной серой и триэтиламином в эфире с дальнейшим прибавлением 1,4-дихлорбутена-2 в 5-кратном избытке.

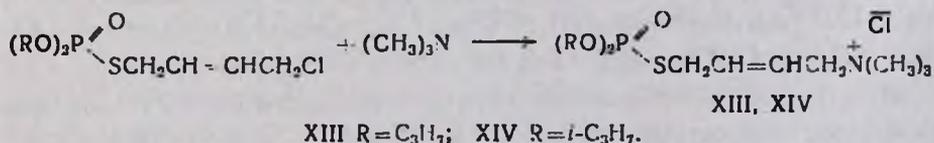


Следует отметить, что тиолофосфаты VI—VIII получены в виде смеси *цис*-, *транс*-изомеров. Аналогично работе [2] был осуществлен переход от тиолофосфатов VI—VIII к их δ-аминопроизводным. Установлено, что они легко реагируют с пиперидином и морфолином в эфирном растворе с образованием соответствующих аминотиолофосфатов с высокими выходами.

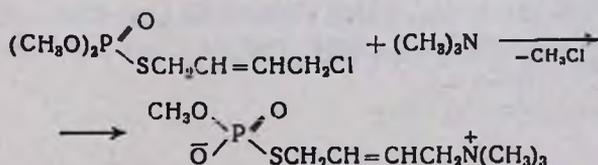


IX R = CH₃, X = CH₂; X R = CH₃, X = O; XI R = *i*-C₃H₇, X = CH₂;
XII. R = *i*-C₃H₇, X = O.

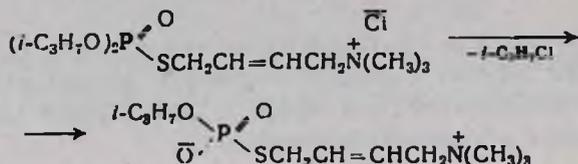
Интересные данные были получены при изучении взаимодействия описанных δ-хлортиолофосфатов с триметиламином. В случае 0,0-дипропил- и 0,0-диизопропилтиолофосфатов, по аналогии с работой [2], были получены соответствующие функционально замещенные аммониевые соли с двойной связью в β,γ-положении.



В отличие от этого реакция же 0,0-диметил-S-(4-хлорбутен-2-ил)-тиофосфата (VI) с триметиламином уже при комнатной температуре сопровождалась отщеплением метилхлорида и образованием бетаина с отрицательным зарядом на атоме кислорода и положительным аммониевым центром.



В предыдущих сообщениях [4, 5] нами были описаны аналогичные аммониевые и фосфониевые бетанны, полученные из сходно построенных 0,0-диэтилтиофосфатов. Однако для их образования требовалось нагревание при 140°. Очевидно, легкость перехода в бетанн в сильной степени зависит от строения алкильных групп у атома кислорода. В соответствии со сказанным диэтилопропильный аналог упомянутого тиофосфата с триметиламмониевой группой в δ -положении переходит в бетанн лишь при 160°.



Диэтилопропильный аналог не подвергается изменению даже при этой температуре, при более высокой же температуре, хотя и отщепляется хлористый пропилен, однако разлагается с отщеплением триметиламина.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР — на „Perkin Elmer R12B“ с рабочей частотой 60 МГц, ГЖХ проводилась на приборе „Хром-4“ с пламенно-ионизационным детектором $V = 60$ мл/мин (гелий), носитель — 5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 ммк, промытый кислотой, $l = 2$ м, $d = 3$ мм, температура колонки 40°.

О,О-Диметилтиофосфат калия получен по известному методу [6].

О,О-Диметил-S-(бутен-2-ил)тиофосфат (I). — К раствору 7,2 г (0,04 моля) О,О-диметилтиофосфата калия в 80 мл метанола по каплям прибавляли 5,4 г (0,04 моля) 1-бромбутена-2. Смесь перемешивали 6 ч. Затем осадок отфильтровывали, отгоняли метанол, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 4,0 г (52,0%) соединения I с т. кип. 114—115°/1 мм, $n_D^{17} 1,4790$. Найдено %: С 36,23; Н 6,53; Р 15,11. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: С 36,73; Н 6,63; Р 15,81. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1640 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , $\delta, \text{м. д.}$: 5,4—5,7 м (2H, CH=CH), 3,8 д (6H, POCH_3 , $^3J_{\text{PH}} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2H, SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7$ Гц, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Гц), 1,65 д (3H, =CHCH₃, $J_{\text{HH}} = 6,5$ Гц).

О,О-Диметил-S-(3-метилбутен-2-ил)тиофосфат (II) получен аналогично предыдущему. Из 4,5 г (0,025 моля) О,О-диметилтиофосфата калия и 2,6 г (0,025 моля) 1-хлор-3-метилбутена-2 получено 2,5 г (48,4%) соединения II с т. кип. 100—102°/1 мм, $n_D^{17} 1,4890$. Найдено %: С 39,86; Н 6,90; Р 14,09. $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{PO}_3\text{S}$. Вычислено %: С 40,00; Н 7,14; Р 14,76. ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$: 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , $\delta, \text{м. д.}$: 5,3 т (1H, =CH, $J_{\text{HH}} = 7,3$ Гц), 3,8 д (6H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2H, SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7$ Гц, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Гц), 1,8 с [6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$].

О,О-Диметил-S-(3-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (III) получен аналогично предыдущему. Из 4,5 г (0,025 моля) *О,О*-диметилтиофосфата калия и 3,1 г (0,025 моля) 1,3-дихлорбутена-2 получено 2,6 г (45,6%) соединения III с т. кип. 125–126°/1 мм, n_D^{17} 1,4998. Найдено %: С 30,94; Н 5,10; Р 13,03. $C_6H_{12}PO_3SCl$. Вычислено %: С 31,23; Н 5,20; Р 13,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,3 т (1Н, =CH, $J_{HH} = 7,3$ Гц), 3,8 д (6Н, $POCH_2$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2Н, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 7,1$ Гц), 2,0 с (3Н, $CH_3C=$).

О,О-Диметил-S-(3-фенилпропин-2-ил)тиофосфат (IV) получен аналогично предыдущему. Из 9,9 г (0,055 моля) *О,О*-диметилтиофосфата калия и 10,7 г (0,055 моля) 1-бром-3-фенилпропина-2 получено 4,3 г (30,8%) соединения IV с т. кип. 156–158°/1 мм, n_D^{20} 1,5752. Найдено %: С 51,43; Р 11,95. $C_{11}H_{13}PO_3S$. Вычислено %: С 51,56; Р 12,10. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2230 (C≡C), 1580 (G_6H_5), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, δ , м. д.: 7,4 м (5Н, C_6H_5), 3,8 д (6Н, $POCH_2$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц, $J_{HH} = 7,1$ Гц), 3,45 д (2Н, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц).

О,О-Диизопропил-S-(бутин-2-ил)тиофосфат (V). К смеси 7,47 г (0,045 моля) диизопропилфосфита и 1,44 г (0,045 моля) серы в 30 мл абс. эфира при перемешивании по каплям прибавляли 4,5 г (0,045 моля) триэтиламина. Реакция протекает экзотермично, поэтому прибавление проводили очень медленно. После прибавления всего количества триэтиламина полученный желтый раствор перемешивали еще 1 ч, затем прибавляли 4 г (0,045 моля) 1-бромбутина-2. Смесь при перемешивании кипятили 5 ч, осадок отфильтровали, отгоняли эфир, а остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,8 г (34,2%) соединения V с т. кип. 116°/1 мм, n_D^{17} 1,4816. Найдено %: С 47,82; Н 7,41; Р 12,04. $C_{10}H_{18}PO_3S$. Вычислено %: С 48,00; Н 7,60; Р 12,40. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2240 (C≡C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 4,7 д. к [2Н, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц], 3,5 д. к (2Н, CH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 2,7$ Гц), 1,8 т (3Н, =CCH₃), 1,3 д [12Н, $POCH(CH_3)_2$, $J_{HH} = 7,0$ Гц].

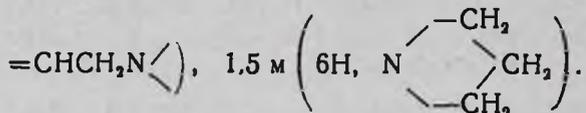
О,О-Диметил-S-(4-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (VI) получен аналогично соединению I. Из 19,8 г (0,11 моля) *О,О*-диметилтиофосфата калия и 68,7 г (0,55 моля) 1,4-дихлорбутена-2 получено 13,8 г (54,8%) соединения VI с т. кип. 126–128°/1 мм, n_D^{17} 1,5108. Найдено %: С 30,98; Н 5,14; Р 13,14. $C_6H_{12}PO_3SCl$. Вычислено %: С 21,23; Н 5,20; Р 13,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1645 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,6–5,9 м (2Н, $CH=CH$), 4,18 д (2Н, CH_2Cl , $J_{HH} = 6,8$ Гц), 3,8 д (6Н, $POCH_2$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 3,45 д. д (2Н, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 7,3$ Гц).

О,О-Дипропил-S-(4-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (VII) получен аналогично соединению V. Из 16,6 г (0,10 моля) дипропилфосфита, 3,2 г (0,10 моля) серы, 10,1 г (0,10 моля) триэтиламина и 62,5 г

(0,5 моля) 1,4-дихлорбутена-2 получено 14,4 г (50,2%) соединения VII с т. кип. 156—158°/1 мм. n_D^{17} 1,4935. Найдено %: С 41,76; Н 6,70; Р 10,36. $C_{10}H_{20}PO_2SCl$. Вычислено %: С 41,88; Н 6,98; Р 10,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д. 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 1,3—2,0 м (4Н, $POCH_2CH_2CH_3$), 3,45 д. д (2Н, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц), 0,95 т (6Н, $POCH_2CH_2CH_3$).

О,О-Диизопропил-S-(4-хлорбутен-2-ил)тиофосфат (VIII) получен аналогично предыдущему. Из 21,6 г (0,13 моля) диизопропилфосфата, 4,2 г (0,13 моля) серы, 13,1 г (0,13 моля) триэтиламина и 81,25 г (0,65 моля) 1,4-дихлорбутена-2 получено 22,8 г (61,2%) соединения VIII с т. кип. 138—140°/1 мм, n_D^{17} 1,5007. Найдено %: С 41,54; Н 6,83; Р 10,25. $C_{10}H_{20}PO_2SCl$. Вычислено %: С 41,88; Н 6,98; Р 10,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 4,6 д. к (2Н, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц), 4,18 д (2Н, CH_2Cl , $J_{HH} = 6,8$ Гц), 3,45 д. д (2Н, SCH_2 , $^3J_{PH} = 12,7$ Гц, $J_{HH} = 7,3$ Гц).

О,О-Диметил-S-(4-пиперидинобутен-2-ил)тиофосфат (IX). Смесь 3,4 г (0,015 моля) соединения VI и 2,5 г (0,03 моля) пиперидина в 20 мл абс. эфира перемешивали 12 ч. Выпавший осадок отфильтровывали, из фильтрата удаляли эфир, остаток высушивали под вакуумом. Получено 4,0 г (95,2%) соединения IX. Найдено %: С 47,14; Н 7,61; Р 10,90; N 4,86. $C_{11}H_{22}PO_2SN$. Вычислено %: С 47,31; Н 7,88; Р 11,11; N 5,02. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м. д.: 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 3,45 м (2Н, SCH_2), 3,8 д (6Н, $POCH_3$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 2,9 м (2Н,



О,О-Диметил-S-(4-морфолинобутен-2-ил)тиофосфат (X) получен аналогично предыдущему. Из 3,0 г (0,013 моля) соединения VI и 2,3 г (0,026 моля) морфолина получено 3,2 г (92,5%) соединения X. Найдено %: С 44,76; Н 9,21; Р 11,37; N 5,16. $C_{10}H_{20}PO_2SN$. Вычислено %: С 44,94; Н 9,73; Р 11,61; N 5,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м. д.: 5,6—5,9 м (2Н, СН=СН), 3,8 д (6Н, $POCH_3$, $^3J_{PH} = 12,0$ Гц), 3,54 м (6Н, OCH_2 и SCH_3), 2,9 м (2Н, $=CHCH_2N \left\langle \begin{array}{c} -CH_2 \\ \\ -CH_2 \end{array} \right\rangle$).

О,О-Диизопропил-S-(4-пиперидинобутен-2-ил)тиофосфат (XI). Аналогично из 6,3 г (0,022 моля) соединения VIII и 3,7 г (0,044 моля) пиперидина получено 7,0 г (94,5%) соединения XI. Найдено %: С 53,35; Н 8,74; Р 8,95; N 4,02. $C_{13}H_{26}PO_2SN$. Вычислено %: С 53,73; Н 8,96; Р 9,25; N 4,18. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д.: 5,6—5,85 м (2Н, СН=СН), 4,6 д. к (2Н, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц), 3,45 д. д (2Н,

SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7 \text{ Гц}$, $J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Гц}$, $2,9 \text{ м}$ (2H , $=\text{CHCH}_2\text{N}$), $2,3 \text{ м}$
 $\left(4\text{H}$, $\text{N} \begin{array}{l} \text{—CH}_2\text{—} \\ \text{—CH}_2\text{—} \end{array} \right)$, $1,4 \text{ м}$ (6H , $\text{N} \begin{array}{l} \text{—CH}_2\text{—} \\ \text{—CH}_2\text{—} \end{array} \right)$, $1,25 \text{ д}$ [12H , $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$,
 $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Гц}$].

О,О-Диизопропил-S-(4-морфолинобутен-2-ил)тиофосфат (XII).
 Аналогично из $2,9 \text{ г}$ ($0,01 \text{ моля}$) соединения VIII и $1,7 \text{ г}$ ($0,02 \text{ моля}$)
 морфолина получено $3,1 \text{ г}$ ($93,0\%$) соединения XII. Найдено $\%$:
 С $49,55$; Н $8,21$; Р $9,04$; N $4,10$. $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{PO}_4\text{SN}$. Вычислено $\%$: С $49,85$;
 Н $8,31$; Р $9,20$; N $4,15$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O),
 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CCl_4 , δ , м. д. : $5,6\text{—}5,9 \text{ м}$ (2H , $\text{CH}=\text{CH}$),
 $4,6 \text{ д. к}$ [2H , $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}} = 9,2 \text{ Гц}$, $J_{\text{HH}} = 6,8 \text{ Гц}$], $3,3\text{—}3,7 \text{ м}$
 $(6\text{H}$, OCH_2 , SCH_2), $2,9 \text{ м}$ (2H , $=\text{CHCH}_2\text{N}$), $2,3 \text{ м}$ (4H , $\text{N} \begin{array}{l} \text{—CH}_2\text{—} \\ \text{—CH}_2\text{—} \end{array} \right)$,
 $1,25 \text{ д}$ [12H , $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Гц}$].

Хлористый триметил(4-О,О-дипропилфосфонотиобутен-2-ил)-аммоний (XIII).
 Через раствор $3,2 \text{ г}$ ($0,011 \text{ моля}$) соединения VII в 25 мл абс. эфира пропускали при охлаждении водой $0,76 \text{ г}$ ($0,013 \text{ моля}$)
 триметиламина. Через день эфирный слой декантировали, остаток
 промывали эфиром и сушили в вакууме. Получено $3,2 \text{ г}$ ($85,2\%$)
 соединения XIII. Найдено $\%$: С $44,89$; Н $8,20$; Р $8,56$; Cl^- $10,14$.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PO}_3\text{SNCl}$. Вычислено $\%$: С $45,15$; Н $8,39$; Р $8,97$; Cl^- $10,27$.
 ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР
 спектр, CDCl_3 , δ , м. д. : $5,9\text{—}6,3 \text{ м}$ (2H , $\text{CH}=\text{CH}$), $4,6 \text{ д}$ (2H , $\text{N}^+\text{—CH}_3$,
 $J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Гц}$), $1,3\text{—}2,0 \text{ м}$ (4H , $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $3,40 \text{ с}$ и $3,38 \text{ с}$ (9H ,
 $\text{N}^+\text{—CH}_3$), $0,95 \text{ т}$ (6H , $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

Хлористый триметил(4-О,О-диизопропилфосфонотиобутен-2-ил)аммоний (XIV).
 получен аналогично предыдущему. Из $5,2 \text{ г}$
 $(0,018 \text{ моля})$ соединения VIII и $1,18 \text{ г}$ ($0,02 \text{ моля}$) триметиламина по-
 лучено $5,4 \text{ г}$ ($87,6\%$) соединения XIV. Найдено $\%$: С $44,95$; Н $8,30$;
 Р $8,48$; Cl^- $10,45$. $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{PO}_3\text{SNCl}$. Вычислено $\%$: С $45,15$; Н $8,39$;
 Р $8,97$; Cl^- $10,27$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O),
 1170 (P—O—C). ПМР спектр, CD_3OD , δ , м. д. : $5,7\text{—}6,3 \text{ м}$ (2H , $\text{CH}=\text{CH}$),
 $3,45 \text{ д. д}$ (2H , SCH_2 , $^3J_{\text{PH}} = 12,7 \text{ Гц}$, $J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Гц}$), $1,25 \text{ д}$ [12H ,
 $\text{POCH}(\text{CH}_3)_2$, $J_{\text{HH}} = 7,0 \text{ Гц}$], $3,1 \text{ с}$ и $3,05 \text{ с}$ (9H , $\text{N}^+\text{—CH}_3$).

Внутренняя соль метилового эфира 1-триметиламмонийбутен-2-ил-S-тиофосфорной кислоты (XV).
 Через раствор $2,4 \text{ г}$ ($0,01 \text{ моля}$) соединения VI в 20 мл абс. эфира пропускали при охлаждении
 $0,6 \text{ г}$ ($0,012 \text{ моля}$) триметиламина. Смесь перемешивали 2 дня при
 комнатной температуре. В газометре собралось 216 мл ($96,7\%$) хло-
 ристого метила, идентифицированного с помощью ГЖХ сравнением
 с известным образцом. Содержимое реакционной колбы растворяли
 в метаноле и осаждали абс. эфиром. Остаток сушили в вакууме. По-

Учено 2,3 г (94,8%) соединения XV. Найдено %: С 40,09; Н 8,06; Р 12,60; N 5,37. $C_8H_{18}PO_3SN$. Вычислено %: С 40,16; Н 7,53; Р 12,97; N 5,85. ПМР спектр, D_2O , δ , м. δ .: 5,6—5,9 м (2H, $CH=CH$), 3,7 д (3H, $POCH_3$, $^3J_{PH} = 12,7$ Гц).

Внутренняя соль изопропилового эфира 1-триметиламмонийбутен-2-ил-4-S-тиофосфорной кислоты (XVI). 2,9 г (0,008 моля) соединения XIV нагревали при 160° 12 ч. Перегналось 0,61 г (98,3%) изопропилхлорида, идентифицированного с помощью ГЖХ сравнением с известным образцом. Содержимое реакционной колбы растворяли в спирте и осаждали абс. эфиром. Осадок сушили в вакууме. Получено 2,0 г (97,9%) соединения XVI. Найдено %: С 44,65; Н 8,46; Р 12,06; N 6,03. $C_{10}H_{22}PO_3N$. Вычислено %: С 44,94; Н 8,23; Р 11,61; N 5,24. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1650 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (P—O—C). ПМР спектр, $CDCl_3$, δ , м. δ .: 5,6—5,9 м (2H, $CH=CH$), 4,3 д. к [1H, $POCH(CH_3)_2$, $^3J_{PH} = 9,2$ Гц, $J_{HH} = 6,8$ Гц], 2,88 с и 2,9 с (9H, $N-CH_3$), 1,15 д [6H, $POCH(CH_3)_2$, $J_{HH} = 7,0$ Гц].

**β,γ-ՉԱԳԵՑԱԾ ԹԻՈԼՈՖՈՍՖԱՏՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԱՆՑ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ
ԲԵՏԱԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ**

Ա. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Սինթեզված են մի շարք β, γ-չհագեցած խմբով թիոլոֆոսֆատները: Իրափանացված է անուցումը, δ-դիրքում տրիմեթիլամոնիումային խումբ պարունակող β, γ-չհագեցած թիոլոֆոսֆատներից նրանց ներքին աղերի: Հաստատված է, որ բետաինի անցման հեշտությունը խիստ կերպով կախված է ալկօրսի խմբերի ռադիկալների կառուցվածքից:

**SYNTHESIS OF β,γ-UNSATURATED THIOLOPHOSPHATES
AND BETAINES ON THEIR BASIS**

A. S. POGHOSSIAN, A. M. TORGOMIAN and M. H. INJIKIAN

A number of thiolophosphates with β,γ-unsaturated group has been synthesized. Conversion from β,γ-unsaturated thiolophosphates with trimethylammonium group in δ-position to inner salts has been implemented. It has been established that the readiness of the conversion to betaine substantially depends on structure of radicals of alkoxy group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. С. Погосян, Т. Д. Абрамян, Р. К. Лулукян, А. М. Торгомлян, Н. Н. Годовиков, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. А. С. Погосян, А. М. Торгомлян, Н. Н. Годовиков, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 365.
3. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, Т. А. Мاستрюкова — ЖОХ, 1955, т. 25, № 4, с. 884.
4. А. С. Погосян, А. М. Торгомлян, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 392.
5. А. С. Погосян, А. М. Торгомлян, М. Г. Инджикян — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 5, с. 308.
6. В. Г. Песин, А. М. Халецкий — ЖОХ, 1961, т. 31, № 8, с. 2508.