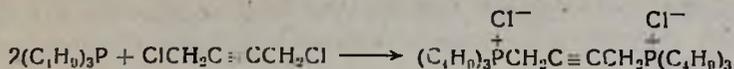


Строение полученной бисфосфониевой соли установлено сравнением с продуктом, полученным взаимодействием трибутилфосфина с 1,4-дихлор-2-бутином.



Экспериментальная часть

Взаимодействие трибутилфосфина с 2,3-дихлор-1,3-бутадиеном. Раствор 3,4 г (0,0168 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,0084 моля) 2,3-дихлор-1,3-бутадиена в 80 мл абс. этанола оставили на 20 суток. Растворитель отогнали, полученный осадок промыли эфиром и высушили в вакууме. Получили 4,1 г (90,9%) 1,4-бис(трибутилфосфоний)-2-бутиндихлорида. Найдено, %: Cl⁻ 12,87; P 11,76. C₂₈H₅₈P₂O₂. Вычислено, %: Cl⁻ 13,47; P 11,76. R_f 0,84 (уксусная кислота: вода: пропанол—2:1:1), совпадает с R_f образца, полученного взаимодействием трибутилфосфина с 1,4-дихлор-2-бутином. Спектр ЯМР ³¹P (δ, м. д.) в D₂O, +28.

Взаимодействие трибутилфосфина с 1,4-дихлор-2-бутином. Раствор 1,2 г (0,0059 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,0029 моля) 1,4-дихлор-2-бутина в 25 мл абс. этанола оставили на 15 суток. Отогнали растворитель, остаток промыли эфиром, высушили в вакууме. Найдено, %: Cl⁻ 13,23; P 10,97. C₂₈H₅₈P₂O₂. Вычислено, %: Cl⁻ 13,47; P 11,76. R_f 0,84. Спектр ЯМР ³¹P (δ, м. д.) в D₂O, +28.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ц. Гаспарян, П. В. Петровский, Г. А. Паносян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян—ЖОХ, 1987, т. 57, № 8, с. 1914.

Н. Ю. ГРИГОРЯН
Р. А. ХАЧАТРЯН
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван
Институт органической химии
АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990

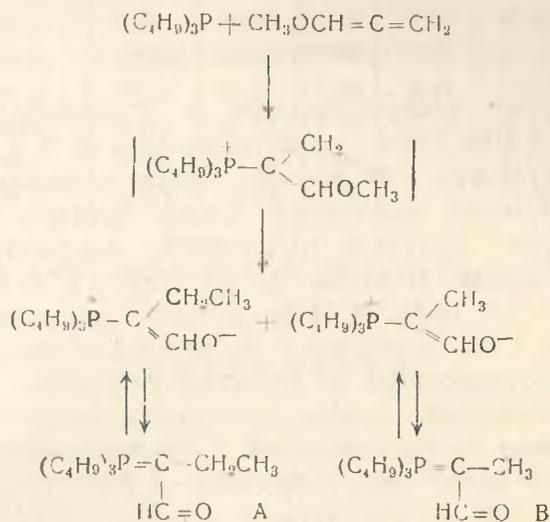
Армянский химический журнал, т. 43, № 9, стр. 611—613 (1990 г.)

УДК 547.241+547.315.1

РЕАКЦИЯ ТРИБУТИЛФОСФИНА С МЕТОКСИАЛЛЕНОМ

Ранее нами было найдено, что взаимодействие трибутилфосфина с фенилалленом происходит с атакой фосфина по sp-гибридизованному углеродному атому с образованием мезомерно стабилизирующего фосфобетаина [1].

В настоящей работе установлено, что в аналогичной реакции с метоксиалленом промежуточно образующийся фосфобетайн подвергается переметилированию и протонированию-деметилированию, приводя к двум гомологичным илидам А и В, находящимся в равновесии со своими мезомерными О-бетаиновыми формами. Суммарный выход бетаинов 40%.



Наряду с указанными соединениями из продуктов реакции выделили трибутилфосфиноксид (28%), образовавшийся, по всей вероятности, в результате аномального нуклеофильного замещения.

Смесь 3 г (0,0143 моля) трибутилфосфина и 2,5 г (0,022 моля) метоксиаллена нагревалась в запаянной ампуле 25 ч при 120°. После вскрытия ампулы содержимое перегонялось в вакууме. Получено 0,3 г (10%) трибутилфосфина с т. кип. 75—80°/1 мм, 0,9 г (27,5%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 1,5 г смеси трибутил-1-оксоэтилиден- и трибутил-1-оксопропилиденфосфоранов, имеющих сигнал в спектре ЯМР ^{31}P при +24 м. д. ЯМР ^1H , δ , м. д.: 0,9—1 м (9H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,14 м (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}$, $I_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Гц}$), 1,2—1,3 м (12H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,8—2,1 м (6H, CH_2P), 2,04 д (CH_3 , CH_3CP , $^3I_{\text{HP}} = 16,7 \text{ Гц}$), 2,00 д (3H, CH_3CP , $^3I_{\text{HP}} = 16,5 \text{ Гц}$) для *цис*- и *транс*-изомеров, 2,0—2,15 д. кв. (2H, $\text{P}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $I_{\text{HH}} = 6,6 \text{ Гц}$, $^3I_{\text{HP}} = 17 \text{ Гц}$), 8,8—8,9 д. д. (1H, $=\text{CH}$, *цис*- $I_{\text{PH}} = 2,8 \text{ Гц}$, *транс*- $I_{\text{PH}} = 2,9 \text{ Гц}$), 9,23 д (1H, $\text{CH}=\text{O}$, $^3I_{\text{HP}} = 29,5 \text{ Гц}$), 9,26 д (1H, $\text{CH}=\text{O}$, $^3I_{\text{HP}} = 29,5 \text{ Гц}$).

К раствору 0,8 г полученных илидов в сухом эфире добавлялось 0,8 г метилйодида. Образовавшийся осадок отделялся, промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено 0,8 г смеси йодметилатов, в спектре ЯМР ^1H которой появляются два сигнала при 4 и 4,2 м. д., характерные для метоксильных групп при sp^2 -гибризованном атоме углерода.

ПМР спектры полученных соединений сняты на спектрометре «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС, спектры ЯМР ^{31}P —на спектрометре «Bruker WP-200-SY» с рабочей частотой 81,01 МГц (внешний стандарт 85% H_3PO_4).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Ц. Гаспарян, М. Ж. Овакимян, Т. Д. Абрамян, М. Г. Инджикян—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 520.

М. Ж. ОВАКИМЯН
Г. Г. МИНАСЯН
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армении, Ереван

Поступило 18 VII 1990