

ОБРАЗОВАНИЕ 2-ПРОПИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ 2-ПРОПИНИЛБРОМИДОВ СО ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНОКСИДАМИ В МЕЖФАЗНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ПОТАША

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. А. ОВСЕПЯН, Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван
Институт органической химии АН Армении, Ереван

Поступило 14 IV 1989

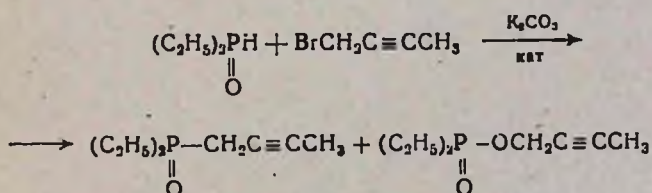
Найдено, что в условиях межфазного катализа в присутствии поташа вторичные фосфиноксиды образуют с 2-пропинилбромидом не продукты Р-алкилирования, как это имело место в случае аллилгалогенидов, а 2-пропиловые эфиры фосфиновых кислот. Предложен механизм реакции, включающий в себя пропаргилирование поташа с последующими декарбоксилированием и атакой образовавшегося алколятиона по атому фосфора, сопровождающийся отщеплением гидрид-иона.

Библ. ссылок 1.

Ранее нами было сообщено о том, что 2-пропинилбромид, в отличие от хлористого аналога, дает с диэтилфосфинистой кислотой в межфазных условиях в присутствии поташа в качестве основного продукта реакции 2-пропиниловый эфир диэтилфосфиновой кислоты (67%). В качестве минорного продукта при этом был выделен диэтил-1-пропинилфосфиноксид, образующийся в результате двойной прототропной изомеризации продукта Р-алкилирования—диэтил-2-пропинилфосфиноксида (23%) [1].

Дальнейшие исследования показали, что аналогичное протекание реакции имеет место при переходе к 2-бутиниловым, 3-фенил-2-пропинил-, 4-пентен-2-инил- и 4-метил-4-пентен-2-инил-бромидом.

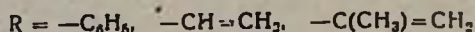
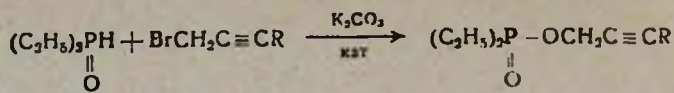
Взаимодействие диэтилфосфинистой кислоты с 2-бутилбромидом в вышеописанных условиях привело к образованию смеси диэтил-2-бутилфосфиноксида и 2-бутилового эфира диэтилфосфиновой кислоты с общим выходом 88,6% в соотношении 3:2 (по ГЖХ).



Отсутствие в продуктах реакции изомерного α-ацетиленового фосфиноксида, получающегося в аналогичной реакции с 2-пропинилбромидом, объясняется, по-видимому, стабилизирующим влиянием γ-метильного заместителя на β-ацетиленовый изомер.

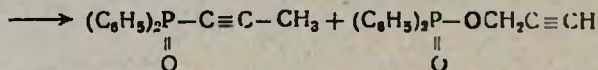
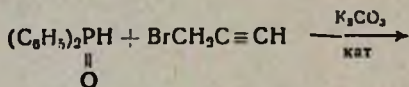
В отличие от 2-пропинил- и 2-бутилбромидов в случае 3-фенил-2-пропинил-, 4-пентен-2-инил- и 4-метил-4-пентен-2-инилбромидов

эфир фосфиновой кислоты становится единственным продуктом реакции, получаемым с выходами 91, 74 и 68%, соответственно.



Сходные результаты были получены при переходе к дифенилфосфинистой кислоте.

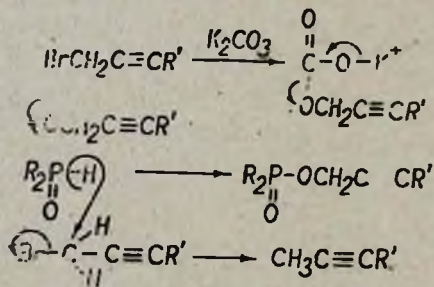
В результате ее реагирования с 2-пропинилбромидом были получены дифенил-1-пропинилфосфиноксид и 2-пропиниловый эфир дифенилфосфиновой кислоты с общим выходом 96% в соотношении 1:3, соответственно.



В случае 3-фенил-2-пропинил-, 4-пентен-2-инил- и 4-метил-4-пентен-2-инилбромидов здесь также эфиры фосфиновых кислот оказались единственными продуктами реакции.

Проведенные исследования показали, что замена поташа едким кали полностью исключает эфиробразование и что исключение доступа воздуха (использование инертной атмосферы) не оказывает какого-либо влияния на ход реакции.

Для найденной реакции включения кислорода по Р—С связями предложена схема, включающая в себя первоначальное алкилирование поташа с последующими декарбоксилированием и атакой образовавшегося алкоголят-аниона по атому фосфора, сопровождающейся отщеплением гидрид-иона.



В соответствии с приведенной схемой из продуктов реакции диэтилфосфиноксида с 2-пропилибромидом выделены метилацетилен и двуокись углерода с выходами, соответствующими выходу 2-пропилового эфира диэтилфосфиновой кислоты.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с частотой 60 МГц в растворе CCl_4 при 35°. Химические сдвиги приведены в шкале δ относительно внутреннего стандарта ТМС. ИК спектры записаны на спектрометре «UR-20».

Индивидуальность полученных соединений определяли с помощью ГЖХ на приборе «ЦВЕТ-100 М» с ДИП. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 1 и 2 м, диаметром 3 мм, наполнитель 5% OV-17 3% SP-2100 на «CHROMATON N-SUPER». Скорость газа-носителя (гелий) 40 мл/мин. Температура разделения 120—200°.

Взаимодействие диэтилфосфинистой кислоты с 2-пропинилбромидом в условиях МФК. К смеси 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г ТЭБА в 10 мл бензола добавляют 3,57 г (0,03 моля) 2-пропинилбромида. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 30 мин прибавляют по каплям 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 5 мл бензола. Выделившийся газ собирают над водой. Перемешивание продолжают в течение 1,5 ч при той же температуре. После обычной обработки получают 3,14 г (81,1%) смеси пропин-2-илового эфира диэтилфосфиновой кислоты (65%) и диэтил-1-пропинилфосфиноксида (16,1%) в соотношении 4:1 (по данным спектров ПМР и ГЖХ), перегнавшейся при 80—92° (1 мм рт. ст.) [1].

На основании данных ГЖХ установлено, что выделившийся в процессе реакции газ объемом 665 мл состоит из 52,8% (350 мл, 0,016 моля) метилацетилен и 47,2% (315 мл, 0,014 моля) углекислого газа.

Взаимодействие диэтилфосфинистой кислоты с 2-бутинилбромидом в условиях МФК. Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 7 мл бензола, 4 г (0,03 моля) 2-бутинилбромида и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 5 мл бензола получено 3,5 г (88,6%) смеси диэтил-2-бутинилфосфиноксида и 2-бутинилового эфира диэтилфосфиновой кислоты в соотношении 3:2 (по ГЖХ), перегнавшейся при 86—105°/1 мм. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2240 (дизам. тр. связь), 1205 ($\text{P}=\text{O}$), 1180 ($\text{P}-\text{O}-\text{C}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,75÷2,00 м (10H, $\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ и 3H, $\equiv\text{CCH}_3$), 2,55 д. к. (2H, PCH_2 , $J_{\text{PH}} 17,0$, $J_{\text{HH}} 2,6$ Гц), 4,75 д. к. (2H, POCH_2 , $J_{\text{PH}} 10,0$, $J_{\text{HH}} 3,3$ Гц).

3-Фенил-2-пропиновый эфир диэтилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 5,85 г (0,03 моля) 3-фенил-2-пропинилбромида и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 3 мл бензола получено 5,4 г (91,5%) вещества с т. кип. 158—160°/1 мм p_D^{20} 1,5590. Найдено, %: С 65,87; Н 7,32; Р 12,79. $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 66,09; Н 7,25; Р 13,12. ИК спектр, ν , см^{-1} : 2230, 2250 (дизам. тр. связь), 1590 ($\text{C}=\text{Саром.}$), 1205 ($\text{P}=\text{O}$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,8÷2,0 м (10H, $\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4,77 д (2H, $\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$, $J_{\text{PH}} 9,5$ Гц), 7,27 м (5H, C_6H_5).

4-Пентен-2-иниловый эфир диэтилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 4,35 г (0,03 моля) 4-пентен-2-инилбромид и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 3 мл бензола получено 3,45 г (74%) вещества с т. кип. 104—105°/1 мм, n_D^{20} 1,4880. Найдено, %: С 58,02; Н 8,10; Р 16,28. $C_9H_{15}O_2P$. Вычислено, %: С 58,05; Н 8,12; Р 16,63. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3095 ($=CH_2$), 2164, 2220 (дизам. тр. связь), 1605 (дв. связь), 1200 ($P=O$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,8 ÷ 2,0 м (10Н, $P-CH_2CH_3$), 4,61 д (2Н, $POCH_2C\equiv$, J_{PH} 9,6 Гц), 5,4 ÷ 6,0 м (3Н, $CH=CH_2$).

4-Метил-4-пентен-2-иниловый эфир диэтилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 13,8 г (0,1 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 10 мл бензола, 4,77 г (0,03 моля) 4-метил-4-пентен-2-инилбромид и 2,65 г (0,025 моля) диэтилфосфинистой кислоты в 3 мл бензола получено 3,4 г (68%) вещества с т. кип. 120—121°/1 мм, n_D^{20} 1,4960. Найдено, %: С 59,85; Н 8,54; Р 15,21. $C_{10}H_{17}O_2P$. Вычислено, %: С 59,99; Н 8,56; Р 15,47. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3105 ($=CH_2$), 2220 (дизам. тр. связь), 1616 (дв. связь), 1205 ($P=O$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 0,8 ÷ 2,0 м (10Н, $P-CH_2CH_3$), 1,83 т (3Н, $=C-CH_3$, J_{HH} 1 Гц), 4,69 д (2Н, $P-POCH_2C\equiv$, J_{PH} 10,2 Гц), 5,26 уш. (2Н, $=CH_2$).

Взаимодействие дифенилфосфинистой кислоты с 2-пропинилбромидом. К смеси 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола добавляют 1,79 г (0,015 моля) 2-пропинилбромид. Температуру поднимают до 73—75° и при интенсивном перемешивании в течение 40 мин прикапывают 2,02 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола. Перемешивание продолжают в течение 1 ч при той же температуре. По завершении реакции реакционную смесь фильтруют, осадок промывают бензолом (2×5 мл). Растворитель и галогенид удаляют в вакууме водоструйного насоса, остаток экстрагируют эфиром и после сушки эфир удаляют. Получено 2,42 г (96%) смеси дифенил-1-пропинилфосфиноксида и 2-пропинилового эфира дифенилфосфиновой кислоты в соотношении 1:3. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3280 ($\equiv C-H$), 3040 ($=C-H$ аром.), 2190 (α, β тр. связь), 2105 ($P=O$), 1120 ($P-O-C$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,60 т (1Н, $\equiv CH$, J_{HH} 2,6 Гц), 4,69 д.д. (2Н, $POCH_2$, J_{PH} 8,0, J_{HH} 2,6 Гц), 2,0 д (3Н, CH_3 , J_{PH} 4,0 Гц), 7,2 ÷ 7,9 уш. м (10Н, C_6H_5).

3-Фенил-2-пропилиловый эфир дифенилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола, 2,93 г 3-фенил-2-пропинилбромид и 2,02 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола получено 2,9 г (87%) вещества в виде сиропа желтоватого цвета. R_f 0,80 (гептан:вода:уксусная кислота:изобутиловый спирт—1:1:2:5). Найдено, %: С 75,70; Н 3,2; Р 9,02. $C_{21}H_{17}O_2P$. Вычислено, %: С 75,90; Н 3,16; Р 9,32. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3050, 3070 ($=C-H$ аром.), 2230, 2215 (дизам. тр. связь), 1580 ($C=C$ аром. кольцо), 1220 ($P=O$), 1120 ($P-O-C$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 4,84 д (2Н, $POCH_2$, J_{PH} 8,6 Гц), 7,17 уш (5Н, $C\equiv C-C_6H_5$), 7,3 ÷ 8,0 уш (10Н, C_6H_5).

4-Пентен-2-иниловый эфир дифенилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола, 2,18 г (0,015 моля) 4-пентен-2-инилбромиды и 2,02 г (0,01 моля) дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола получили 2,5 г (88,7%) вещества в виде густого сиропа желтоватого цвета. R_f 0,86 (гептан:вода:уксусная кислота:изобутиловый спирт—1:1:2:5). Найдено, %: С 72,14; Н 3,45; Р 10,58. $C_{17}H_{15}O_2P$. Вычислено, %: С 72,33; Н 5,36; Р 10,79. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3050 ($=C-H$ аром. кольцо), 3100 ($=CH_2$), 2235 (дизам. тр. связь), 1620 (дв. связь), 1590 ($C=C$ аром.), 1180 ($P=O$), 1120 ($P-O-C$). Спектр, ПМР, δ , м. д.: 4,72 д (2H, $POCH_2C\equiv$, J_{PH} 8,6 Гц), 5,3÷5,8 м (3H, $-CH=CH_2$), 7,2÷8,0 уш.м (10H, C_6H_5).

4-Метил-4-пентен-2-иниловый эфир дифенилфосфиновой кислоты. Аналогично предыдущему из 6,9 г (0,05 моля) поташа, 1 г безводного катамина АБ в 5 мл бензола, 2,39 г (0,015 моля) 4-метил-4-пентен-2-инилбромиды и 2,02 г дифенилфосфинистой кислоты в 10 мл бензола получено 2,7 г (91,2%) вещества в виде густого сиропа желтого цвета. R_f 0,72 (гептан:вода:уксусная кислота:изобутиловый спирт—1:1:2:5). Найдено, %: С 72,85; Н 5,8; Р 10,18. $C_{18}H_{17}O_2P$. Вычислено, %: С 72,96; Н 5,78; Р 10,45. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3080, 3015 ($=CH_2$) 3065 ($=C-H$ аром.), 2235 (дизам. тр. связь), 1595 ($C=C$ аром. кольцо), 1220 ($P=O$), 1130 ($P-O-C$). Спектр ПМР, δ , м. д.: 1,67 д (3H, $=CCH_3$, J_{HH} 1,2 Гц), 4,80 д (2H, $P-OCH_2$ J_{PH} 10,0 Гц), 5,22 к (2H, $=CH_2$), 7,4÷8,1 м (10H, C_6H_5).

ՀԱՍՏԻՆԱՅԻՆ ԹՔՈՒՆԵՐԻ 2-ՊՐՈՊԻՆԻԼԱՅԻՆ ԵԹԵՐՆԵՐԻ ԱՌԱՋԱՑՈՒՄԸ
ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ՀԱՍՏԻՆՕՔՍԻԴՆԵՐԻ 2-ՊՐՈՊԻՆԻԼՐՈՍԻԴՆԵՐԻ
ՓՈԽԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ ՄԻՋՀԱՋ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ
ՊՈՏԱՇԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ երկրորդային ֆոսֆինօքսիդները միջֆազ կատալիզի պայմաններում պոտաշի ներկայությամբ 2-պրոպինիլբրոմիդների հետ առաջացնում են ֆոսֆինային թթուների 2-պրոպինիլային եթերներ: Քննարկված է ռեակցիայի մեխանիզմը:

THE FORMATION OF 2-PROPYNIC ETHERS OF PHOSPHINIC ACIDS BY INTERACTION OF 2-PROPYNIL BROMIDES WITH SECONDARY PHOSPHINOXIDES IN INTERFASE CATALYSIS CONDITIONS IN THE PRESENCE OF POTASSIUM CARBONATE

R. H. KHACHATRIAN, S. A. HOVSEPIAN, H. A. PANOSSIAN
and M. H. INJIKIAN

It was found that the secondary phosphinoxides form with 2-propynylhalides in interphase catalysis conditions in the presence of potassium carbonate 2-propynic ethers of phosphinic acids. The mechanism of reaction is discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овсепян С. А., Гюламирян Ш. Г., Хачатрян Р. А., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1989, т. 59, с. 480.

Армянский химический журнал, т. 44, № 1, стр. 54—58 (1991 г.)

УДК 547.415+661.185.23

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-AКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

XIV. ХЛОРИСТЫЕ СОЛИ АЛКИЛОКСИКАРБОНИЛМЕТИЛДИМЕ- ТИЛ(5-МЕТИЛ-2,4-ГЕКСАДИЕНИЛ)АММОНИЯ

А. В. БАБАХАНИЯН, Р. С. АРУТЮНЯН, А. Б. САРГСЯН,
Дж. Д. ГРИГОРЯН и Л. Г. ГРИГОРЯН

Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 28 II 1990

Взаимодействием 1-N,N-диметиламино-5-метил-2,4-гексадиена с алкиловыми эфирами монохлоруксусной кислоты синтезированы хлористые соли алкилоксикарбонилметилдиметил(5-метил-2,4-гексадиенил)аммония, представляющие интерес в качестве поверхностно-активных мономеров. Изучены некоторые коллоидно-химические свойства синтезированных соединений. Показано, что они являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами и установлена их бактерицидная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Практический интерес к поверхностно-активным четвертичным аммониевым соединениям (ЧАС) обусловлен комплексом полезных свойств, проявляемых ими в зависимости от химического строения. В частности, нами установлена антимикробная активность в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС, синтезированных на основе сопряженных 1,3-диенов [1—3]. Было показано, что изученные соединения являются мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) и изменение величины поверхностной активности находится в зависимости от химического строения ЧАС [4, 5].

Весьма перспективным направлением для решения целого ряда проблем теоретической и практической химии, биологии, медицины является синтез поверхностно-активных мономеров (ПAM) с различной активностью полимеризующейся группы [6]. Учитывая эффективность ненасыщенных поверхностно-активных ЧАС в качестве антимикробных средств, ингибиторов коррозии металлов, эмульгаторов и с целью получения новых ПAM, обладающих бактерицидными и ингибиторными свойствами, в настоящей работе описан синтез ЧАС, содержащих наряду с обеспечивающим поверхностную активность гидрофобным радикалом 5-метил-2,4-гексадиенильную группу, и изучены их некоторые коллоидно-химические свойства.