

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОСФИНОВ С ФЕНИЛ- И МЕТОКСИАЛЛЕНАМИ

М. Ж. ОВАКИМЯН, С. К. БАРСЕГЯН, Г. Г. МИНАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 24 IX 1991

Установлено, что триалкилфосфины с фенилалленом в присутствии воды образуют наряду с продуктами гидроксидного расщепления—триалкилфосфиноксидами и 1- и 2-пропенилбензолами—диалкил-(1-метил-1-алкил-2-фенилэтил) фосфиноксиды, получающиеся в результате аниотропной алкильной миграции в α -положение промежуточных изомерных гидроксидов.

Получены экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу гидратации промежуточного α -метилэтилфосфонийгидроксида с последующими фрагментацией, перендированием и реакцией Виттига.

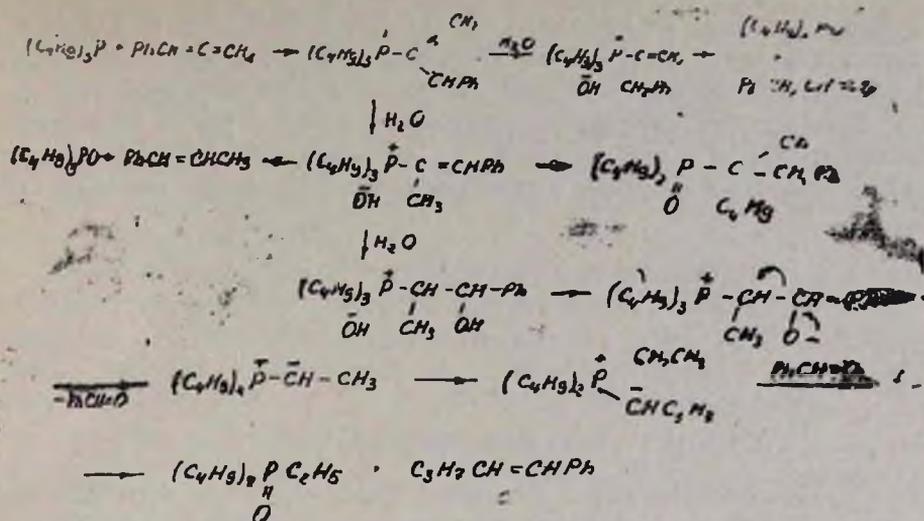
Библ. ссылок 3.

Ранее нами было найдено, что фенилацетилен образует с трибутилфосфином смесь изомерных β -фосфобетанинов с фенильной группой в α -или β -положении к фосфору [1]; аналогичная же реакция с фенилалленом приводит к мезомерно стабилизированному фосфобетанину с отрицательным зарядом, рассредоточенным по аллильной системе, проявляющему при взаимодействии с галоидоводородами и галоидными алкилами двойственную реакционную способность [2]. Проведение взаимодействия трибутилфосфина с фенилацетиленом в присутствии воды привело к обнаружению аниотропной алкильной миграции у пятивалентного атома фосфора и фрагментации [3].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучена реакция трибутил- и трипропилфосфинов с фенилалленом в присутствии воды.

Установлено, что взаимодействие с трибутилфосфином протекает при кипячении реагентов с образованием в качестве фосфорсодержащих продуктов—трибутилфосфиноксида и дибутил-(1-метил-1-бензил-амил) фосфиноксида с выходами по 23%. Из бесфосфорных продуктов при этом были выделены 1- и 2-пропенилбензолы с общим выходом 12%, а также 7% 1-фенил-1-пентена.

На основании полученных данных реакцию можно представить протекающей по схеме, включающей в себя первоначальную атаку фосфина по α -гибридизованному атому алленовой системы с образованием биполярного соединения.



Как видно из схемы, промежуточный фосфобетаин протонируется по обоим карбанионным центрам молекулы с образованием смеси изомерных трибутил-1-метилстирил- и трибутил-1-бензилвинилфосфонийгидроксидов. Последние либо расщепляются на трибутилфосфиноксид и 1- или 2-пропенилбензол, соответственно, либо, как и в случае реакции с фенилацетиленом, подвергаются аниотропной алкильной миграции с образованием дибутил-1-метил-1-бутил-2-фенилэтилфосфиноксида. Не исключена возможность, что миграцию претерпевает лишь один гидроксид, однако поскольку продукт перегруппировки один и тот же, сделать вывод об истинном пути его образования невозможно.

В отличие от этого путь образования 1-фенил-1-пентена, по-видимому, очевиден. Как и в случае реакции трибутилфосфина с фенилацетиленом [3], он обязан своим происхождением гидроксиду с бензилиденовой группой, претерпевающему гидратацию, депротонирование в О-бетаин, С-С фрагментацию и реакцию Виттига, возникающих в ходе реакции бутилиденфосфорана и бензальдегида. К сожалению, нам не удалось выделить парный ему дибутилэтилфосфиноксид.

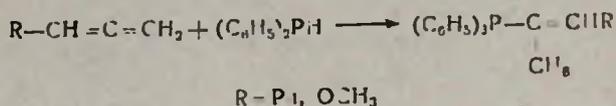
Необходимо отметить, что, возможно, 1-пропенилбензол также образуется не в результате или не только в результате расщепления трибутил-1-метилстирилфосфонийгидроксида, а из того же О-бетаина, что и 1-фенил-1-пентен, лишь с той разницей, что продукт фрагментации—соответствующий этилиденфосфоран непосредственно подвергается реакции Виттига с бензальдегидом.

Аналогичная картина наблюдалась при изучении взаимодействия трипропилфосфина с фенилалленом в присутствии воды, приведшего к образованию дипропил (1-метил-1-бензилбутил) фосфиноксида, трипропилфосфиноксида, 1- и 2-пропенилбензолов и 1-фенил-1-бутена с выходами 28,4; 16,1; 7,1; 8,1 и 7,9%, соответственно.

Нами изучена также реакция фенил- и метоксиалленов с дифенилфосфином. Установлено, что 5-часовое нагревание фенилаллена и дифенилфосфина на кипящей водяной бане приводит к образованию

дифенил-1-метилстирилфосфина с выходом ~ 56%, образующегося в результате атаки фосфина по sp-гибридизованному атому углерода с последующим протонированием незамещенной метиленовой группы.

Аналогичный порядок присоединения наблюдается и в реакции с метоксилалленом с той разницей, что в этом случае для ее осуществления требуется наличие каталитического количества метилата натрия.



Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на хроматографе «Хром-4», длина колонки 1 м, наполнитель—карбовакс 20 М на инертоне АW, газ-носитель—гелий. ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре «UR-20», ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц (внешний стандарт—ТМС). Масс-спектры были сняты на приборе «МХ-1320» (с прямым вводом вещества, потенциал ионизации—70 эВ).

Взаимодействие трибутилфосфина с фенилалленом в присутствии воды. Смесь 10 г (0,049 моля) трибутилфосфина, 5,7 г (0,049 моля) фенилаллена и 5 г воды кипятилась при интенсивном перемешивании в токе аргона 12 ч, затем экстрагировалась эфиром. Эфирные экстракты соединялись, сушились и перегонялись. После удаления эфира перегонкой в вакууме получено 0,9 г смеси 1- и 2-пропенилбензолов с выходами 9 и 6,5% (по ГЖХ), перегнавшейся при 50—55°/40 мм, 0,5 г (7%) 1-фенил-1-пентена с т. кип. 80—82°/40 мм. Найдено, %: С 89,88; Н 9,23. С₁₁Н₁₄. Вычислено, %: С 90,41; Н 9,59. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1590 (С=С фен.), 1610 (С=С сопр.). ПМР спектр, δ, м. д.: 1,0 т (3Н, СH₂СH₂СH₂, J_{HH} = 6,5 Гц), 1,2—1,9 м (2Н, СH₃СH₂СH₂), 1,9—2,4 м (2Н, СH₂СH₂СH₂), 6,2—6,6 м (2Н, СH=СH). 7,4 с (5Н, С₆Н₅). Получено также 2,4 г (22,5%) трибутилфосфиноксида с т. кип. 127—133°/1 мм и 3,8 г (23,1%) дибутил (1-метил-1-бензиламил)фосфиноксида с т. кип. 175—180°/1 мм. Найдено, %: С 75,86; Н 11,61; Р 8,91. С₂₁Н₃₇РО. Вычислено, %: С 75,80; Н 11,01; Р 9,22. ПМР спектр, δ, м. д.: 0,7—1,0 м (9Н, СH₃СH₂СH₂СH₂), 1,0—1,6 м (18Н, СH₂СH₂СH₂СH₂), 1,8 д (3Н, Р—С—СH₃, ³J_{PH} = 13 Гц), 2,7 д (2Н, СH₂С₆Н₅, ³J_{PH} = 10,4 Гц), 7,1—7,4 м (5Н, С₆Н₅). Масс спектр, (М + Н) 336.

Обратно получено 2,8 г (28,8%) трибутилфосфина, выделенного в виде йодметилата с т. пл. 135—136°.

Взаимодействие трипропилфосфина с фенилалленом в присутствии воды. Смесь 10,8 г (0,065 моля) трипропилфосфина, 7,5 г (0,065 моля) фенилаллена и 6 г воды кипятилась в токе аргона 13 ч, затем экстрагировалась эфиром. Эфирные вытяжки соединялись, сушились и

перегонялись. После удаления эфира перегонкой в вакууме получено 1,2 г смеси 1- и 2-пропенилбензолов с выходами 7,1 и 8,1%, соответственно (по ГЖХ), перегнавшейся при 70—85°/42 мм, 0,7 г (7,9%) 1-фенил-1-бутена с т. кип. 85—87°/42 мм. Найдено, %: С 89,90; Н 9,69. С₁₀Н₁₂. Вычислено, %: С 90,90; Н 9,09. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1590 (С=С фен.), 1600 (С=С сопр.). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,1 т (3Н, СН₃, $J_{\text{HH}} = 7,1$ Гц), 1,9—2,5 м (2Н, СН₂СН₃), 6,2—6,45 м (2Н, СН=СН), 7,3 с (5Н, С₆Н₅).

Получено также 1,9 г (16,1%) трипропилфосфиноксида с т. кип. 100—105°/1 мм и 5,6 г (28,4%) дипропил(1-метил-1-бензилбутил)фосфиноксида с т. кип. 170—180°/1 мм. Найдено, %: С 73,45; Н 9,90; Р 8,80. С₁₈Н₃₁РО. Вычислено, %: С 73,47; Н 10,54; Р 10,54. ПМР спектр, δ , м. д.: 0,8 1,1 м (4Н, РСН₂СН₂СН₃, ССН₂СН₂СН₃), 1,1—1,8 м (1Н, РСН₂СН₂СН₃, ССН₂СН₂СН₃), 2,0 д (3Н, РССН₃, $^3J_{\text{PH}} = 13$ Гц), 2,85 д (2Н, СН₂С₆Н₅, $^3J_{\text{PH}} = 10,4$ Гц), 7,3—7,6 м (5Н, С₆Н₅). Масс-спектр, (М + Н) 294.

Обратно получено 1,6 г (20,9%) трипропилфосфина, выделенного в виде йодметилата. Найдено, %: J 42,51. С₁₀Н₂₄РJ. Вычислено, %: J 42,05.

Взаимодействие дифенилфосфина с фенилалленом. Смесь 6,2 г (0,033 моля) фенилаллена нагревалась на кипящей водяной бане 5 ч, затем подвергалась вакуумной перегонке. Получено 5,6 г (56,1%) дифенил-1-метил-2-фенилвинилфосфина с т. кип. 210—215°/1 мм. Найдено, %: С 82,85; Н 6,22; Р 9,97. С₂₁Н₁₉Р. Вычислено, %: С 83,44; Н 6,29; Р 10,26. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580, 1590 (С=С фен. и сопр.) ПМР спектр его йодметилата, δ , м. д.: 7,4—8,1 м (15Н, С₆Н₅), 7,2 д (1Н, =СН, $^3J_{\text{PH}} = 10,4$ Гц), 3,1 д (3Н, Р—СН₃, $^2J_{\text{PH}} = 13,0$ Гц), 2,2 д (3Н, С(СН₃), $^3J_{\text{PH}} = 15,6$ Гц).

Взаимодействие дифенилфосфина с метоксиалленом. Смесь 3 г (0,016 моля) дефинилфосфина, 1,1 г (0,016 моля) метоксиаллена и метанольного раствора метилата натрия, приготовленного из 0,05 г Na в 2 мл метилового спирта, кипятилась 6 ч. После 1-дневного стояния реакционная смесь экстрагировалась эфиром, соединенные эфирные вытяжки сушились и перегонялись. После удаления эфира перегонкой в вакууме получено 1,6 г (39,1%) смеси цис и транс-изомеров (1 : 4) дифенил (1-метил-2-метоксивинил)-фосфина с т. кип. 170—175°/1 мм. Найдено, %: С 74,65; Н 6,08; Р 11,76. С₁₆Н₁₇РО. Вычислено, %: С 75,00; Н 6,64; Р 12,11. ПМР спектр, δ , м. д.: 3,61 с (3Н, ОСН₃), 1,62 дд (3Н, =ССН₃, $^3J_{\text{PH}} = 4,8$ Гц, $^4J_{\text{H,CH}_3} = 1,2$ Гц), 6,6 дк (1Н, =СН, $^3J_{\text{PH}} = 10,7$ Гц, $^4J_{\text{H,CH}_3} = 1,2$ Гц), 7,15—8,0 м (5Н, С₆Н₅) для транс-изомера; 3,55 с (3Н, ОСН₃), 1,40 дд (3Н, =ССН₃, $^3J_{\text{PH}} = 3,8$ Гц, $^4J_{\text{H,CH}_3} = 1,4$ Гц), 7,15—8,0 м (5Н, С₆Н₅) для цис-изомера.

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ս. Կ. ԲԱՐՍԵՂՅԱՆ, Գ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ Լ Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ տրիալկիլֆոսֆինների փոխազդեցությունը ֆենիլալենի հետ ջրի ներկայությամբ, հիդրօքսիդային ճեղքմամբ վերջանյութերի՝ տրիալկիլֆոսֆինօքսիդների և 1- և 2- պրոպենիլբենզոլների հետ մեկտեղ բերում է դիալկիլ-(1-մեթիլ-1-ալկիլ-2-ֆենիլէթիլ) ֆոսֆինօքսիդների առաջացմանը: Վերջիններս առաջանում են միջանկյալ ստացվող իզոմեր հիդրօքսիդներում դեպի α -դիրք անիոնոտրոպ ալկիլային միգրացիայի շնորհիվ:

Ստացված են փորձնական տվյալներ, որոնք վկայում են այն մասին, որ միջանկյալ α -մեթիլստիրիլֆոսֆոնիում հիդրօքսիդը հիդրատացվում է, ենթարկվելով այնուհետև ֆրագմենտացիայի, վերաիլիդացման և Վիտտիգի ռեակցիայի:

THE INTERACTION OF PHOSPHINES WITH PHENYL- AND METHOXYALLENES

M. Zh. HOVAKIMIAN, S. K. BARSEGHIAN, G. G. MINASSIAN
and M. H. INJIKIAN

It was established that trialkylphosphines with phenylallene in presence of water besides of hydroxide cleavage products—trialkylphosphine oxides and 1- and 2-propenylbenzenes, form dialkyl (1-methyl-1-alkyl-2-phenethyl)phosphine oxides, which are obtained in result of antonotropic alkyl migration to α -position of intermediate isomeric hydroxides.

The experimental date are obtained, which bear witness about hydration of intermediates α -methylstyrylphosphonium hydroxide followed to fragmentation, rellidation and Wittig reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гаспарян Г. Ц., Минасян Г. Г., Торгомян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 7, с. 456.
2. Гаспарян Г. Ц., Овакимян М. Ж., Абрамян Т. Д., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 520.
3. Овакимян М. Ж., Барсегян С. К., Гаспарян Г. Г., Петровский П. В., Инджикян М. Г.— Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 3, с. 176.