

СИНТЕЗ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)ВИНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

Г. Г. МИНАСЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН, А. М. ТОРГОМЯН,
М. Ж. ОВАКИМЯН и Р. А. ХАЧАТРЯН

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 I 1991

Получен аддукт трибутилфосфина с феноксиацетиленом, которому на основании литературных данных и данных ЯМР³¹P приписано строение фосфобетайна. Установлено, что взаимодействие полученного аддукта с электрофилами зачастую сопровождается фрагментацией; показано, что взаимодействие трибутилфосфина с фенил α,β -дибромэтиловым эфиром приводит к образованию продуктов легидробромирования и дебромирования. Разработан способ синтеза четвертичных фосфониевых и аммониевых солей с α -алкокси (фенокси) винильной группой.

Библ. ссылок 5.

В течение последних лет нами было установлено, что трибутилфосфин экзотермически реагирует с этокси- и бутоксиацетиленами с образованием 1:1 аддуктов [1], легко реагирующих с электрофильными реагентами, приводя к соединениям четырехзамещенного фосфония.

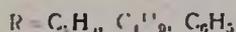
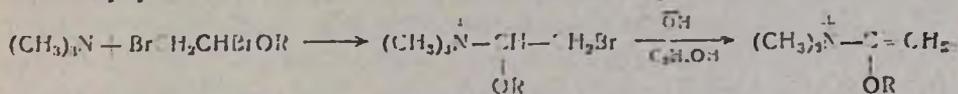
В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие трибутилфосфина с феноксиацетиленом. Показано, что реакция в значительной степени сопровождается полимеризацией феноксиацетилена. С целью предотвращения полимеризации изучено влияние различных факторов на ход реакции; природы растворителя, температуры, наличия ингибиторов полимеризации. В результате проведенных исследований установлено, что наилучшие результаты получаются при проведении ее в присутствии гидрохинона при комнатной температуре в эфире при разбавлении 1:10. В этих условиях был выделен 1:1 аддукт с выходом 90% с основным сигналом в спектре ЯМР ³¹P при +44,4 м. д.

На основании литературных данных о величинах хим. сдвигов в спектрах ЯМР ³¹P бетайнов, полученных из трибутилфосфина и азодикарбонового эфира [2] или винилацетилена [3] при +44,4 и +48 м. д., соответственно, можно сделать вывод о том, что аддукт трибутилфосфина с феноксиацетиленом имеет биполярную структуру.

Интересные данные были получены при изучении взаимодействия полученного фосфобетайна с электрофилами. Оказалось, что ход реакции зависит от природы электрофила. Так, в случае бромистого водорода, этил- и метилбромидов были получены исключительно продукты фрагментации по P—C связи. Из исследованных электрофилов лишь в случае аллилбромида нам удалось выделить продукт алкилирования по карбанионному центру—1-феноксипентадиен-1,4-илфосфонийбромид с 77% выходом.

В литературе описан лишь один способ получения четвертичных аммониевых солей и оснований с α -алкокси(фенокси)винильной группой, заключающийся во взаимодействии третичных аминов с алкокси(фенокси)ацетиленами в присутствии воды с последующим добавлением кислот.

Исходя из трудностей, связанных с синтезом алкокси- и феноксиацетиленов, мы разработали более удобный метод синтеза α -алкокси(фенокси)виниламмониевых солей, аналогичный описанному выше, для фосфониевых солей, исходящий из алкил(фенил)- α, β -дибромэтиловых эфиров.



Строение полученных α -алкокси- и феноксивиниламмониевых солей, а также триметил- α -фенокси- β -бромэтиламмониевой соли установлено на основании ПМР спектра. В спектре ПМР последнего соединения имеются сигналы при 3,9 и 3,94; 5,83 и 5,87 м. д., свидетельствующие о наличии энантимеров.

Экспериментальная часть

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре «UR-20», ПМР спектры—на «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС. Спектры ^{31}P ЯМР сняты на спектрометре «Bruker-200-sy» с рабочей частотой 81,01 МГц (внешний стандарт 85% H_3PO_4).

Взаимодействие трибутилфосфина с феноксиацетиленом. К раствору 1,4 г (0,007 моля) трибутилфосфина в 14 мл сухого эфира в присутствии гидрохинона (0,2 г) в токе аргона прикапывался раствор 0,8 г (0,007 моля) феноксиацетилена в 4 мл сухого эфира. После 1-дневного стояния смеси непрореагировавшие трибутилфосфин и феноксиацетилен отгонялись в вакууме. Получено 2,1 г (93,8%) 1:1 аддукта трибутилфосфина с феноксиацетиленом. Найдено, %: С 74,46; Н 9,78; Р 8,85. $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{PO}$. Вычислено, %: С 75,00; Н 10,31; Р 9,68. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1580, 1625, 3035, 3065, 3095. ЯМР спектр ^{31}P , δ , м. д.: +44,5. ПМР спектр (CD_3CO_2), δ , м. д.: 1,4—0,9 м (9H, CH_3 — CH_2), 0,9—1,2 м (12H, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1,2—1,5 м (6H, PCH_2), 6,58 д (1H, $\text{CH}=\text{}$; $J_{\text{HP}} = 2$ Гц), 6,6—7,2 м (5H, C_6H_5).

Взаимодействие полученного аддукта с бромистоводородной кислотой. К раствору 2 г (0,0062 моля) аддукта в 10 мл сухого эфира прикапывался 1 мл 40% водного раствора НВг. Через день эфирный слой отделялся, остаток экстрагировался хлороформом. Хлороформный слой отделялся, сушился и перегонялся, остаток промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 1,6 г (91,2%) трибутилфосфинбромгидрата. Найдено, %: Вг— 27,58. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{PBr}$. Вычислено, %: Вг— 28,26. Подщелочением получен 1,0 г (95,6%) трибутилфосфина с т. кип. 80—82°/1 мм.

Взаимодействие аддукта с этилбромидом. К раствору 1,5 г (0,0047 моля) аддукта в 10 мл сухого эфира прикапывалось 0,5 г (0,0047 моля) этилбромида. После 1-дневного стояния осадок отделялся, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 1,3 г (88,9%) трибутилэтилфосфонийбромида, идентифицированного сравнением по ТСХ со специально синтезированным образцом. Найдено, %: Вг- 24,95. $C_{14}H_{32}PBr$. Вычислено, %: Вг- 25,72.

Взаимодействие аддукта с метилбромидом. Через раствор 2,1 г (0,0065 моля) аддукта в 15 мл абс. эфира пропускалось 1,5 г (0,015 моля) метилбромида. Образовавшийся осадок отделялся декантированием, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 1,7 г (88,1%) трибутилметилфосфонийбромида, идентифицированного по ЯМР ^{31}P сравнением с известным образцом. Найдено, %: Вч- 26,07. $C_{13}H_{30}PBr$. Вычислено, %: Вч- 26,93. ЯМР ^{31}P , δ , м. д.: +31,8.

Взаимодействие аддукта с аллилбромидом. К раствору 2 г (0,0062 моля) аддукта в 10 мл абс. эфира прикапывалось 0,8 г (0,0062 моля) аллилбромида. Образовавшийся осадок отделялся, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено 2,1 г (76,8%) трибутил(1-фенокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромида. Найдено, %: Вг- 19,08. $C_{23}H_{33}PO$. Вычислено, %: Вг- 18,14. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1590, 1610, 1645, 3030, 3030, 3030. ЯМР спектр ^{31}P , δ , м. д.: +31,8 (для трибутилаллилфосфонийбромида +32,876).

Взаимодействие дифенилметилфосфина с феноксиацетиленом. К раствору 1,3 г (0,006 моля) дифенилметилфосфина в 10 мл ацетонитрила прикапывалось 0,8 г (0,006 моля) феноксиацетилена, растворенного в 2 мл ацетонитрила. После 1-дневного стояния ацетонитрил отгонялся и к остатку добавлялся избыток 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Смесь экстрагировалась хлороформом, хлороформный раствор сушился и перегонялся. После удаления хлороформа остаток промывался сухим эфиром, сушился в вакууме. Получено 1,6 г (66,6%) дифенилметил-1-феноксивинилфосфонийбромида. Найдено, %: Вг- 20,16. $C_{21}H_{20}POBr$. Вычислено, %: Вг- 20,05. ПМР спектр, δ , м. д.: ($CDCl_3$): 1,6 д (3H, PCl_3 , $J_{PH} = 13,0$ Гц), 6,5—7,5 м (16H, C_6H_5 , $C=C$).

Щелочной гидролиз трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромида. Смесь 7,1 г (0,018 моля) трибутил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромида и 2 г (0,036 моля) гидроксида калия в 6 мл воды нагревалась в колбе с нисходящим холодильником, соединенным последовательно с приемником, охлаждаемым ледяной водой, и змеевиковым приемником. Расщепление проводилось в условиях отгонки бесфосфорных продуктов с водой при температуре реакционной смеси 105—110°. В процессе расщепления к реакционной смеси несколько раз добавлялось небольшое количество воды, от реакционной смеси отгонялась жидкость. По окончании расщепления верхний слой перегона отделялся, сушился над сернокислым магнием и перегонялся. Получено 2,5 г (65%) этил-1,3-пентадиенилэфира. Найдено, %: С 75,88; Н 10,20. $C_7H_{12}O$. Вычислено, %: С 75,00;

$\text{H } 10,71$. В ИК спектре имеются поглощения, характерные для сопряженного диена и незамещенной винильной группы ($1610, 1645, 3030 \text{ см}^{-1}$). ПМР спектр, $\delta, \text{ м. д.}$: $1,13 \tau$ ($3\text{H}, \text{OCH}_2\text{CH}_2, \text{J}=7,2 \text{ Гц}$), $1,7 \text{ д}$ ($3\text{H}, =\text{CCH}_3, \text{J}=5,6 \text{ Гц}$), $3,45 \text{ к}$ ($2\text{H}, \text{OCH}_2, \text{J}=14 \text{ Гц}$), $5,6-7,0 \text{ м}$ ($4\text{H} =\text{CH}$).

Из остатка в реакционной колбе экстрагированием эфиром выделено $2,8 \text{ г}$ ($72,3\%$) трибутилфосфиноксида с т. пл. $62-63^\circ$.

Взаимодействие трибутилфосфина с 1-фенокси-1,2-дибромэтаном. К раствору $23,7 \text{ г}$ ($0,117 \text{ моля}$) трибутилфосфина в 30 мл эфира при охлаждении прикапывался раствор $32,8 \text{ г}$ ($0,12 \text{ моля}$) 1-фенокси-1,2-дибромэтана в 30 мл эфира. После стояния реакционной смеси в течение 2 дней выпавший осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился в вакууме. Получено $42,1 \text{ г}$ смеси трибутилфосфиндибромида и трибутилфосфинбромгидрата, из которой после обработки водным раствором едкого кали, экстрагирования эфиром и перегонки выделено 15 г ($63,5\%$) трибутилфосфина и $7,2 \text{ г}$ ($28,2\%$) трибутилфосфиноксида.

Из соединенных эфирных вытяжек после сушки и удаления растворителя перегонкой выделено $4,3 \text{ г}$ ($30,6\%$) фенилвинилового эфира ст. кип. $44^\circ/10 \text{ мм}$; $n_D^{20} 1,5293$ и $3,3 \text{ г}$ ($14,2\%$) фенил-1-бромвинилового эфира. Перегонка сопровождалась значительным смолообразованием.

Получение триметил-1-фенокси-2-бромэтиламмонийбромида. К раствору $7,4 \text{ г}$ ($0,126 \text{ моля}$) триметиламина в 80 мл эфира при охлаждении прибавлялось 35 г ($0,126 \text{ моля}$) фенил-1,2-дибромэтилового эфира. На следующий день образовавшийся осадок декантировался, промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено $16,3 \text{ г}$ ($38,1\%$) триметил-1-фенокси-2-бромэтиламмонийбромида. Найдено, %: $\text{Br} 24,1$; $\text{N } 3,97$. $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{OBr}_2\text{N}$. Вычислено, %: $\text{Br} 23,59$; $\text{N } 4,13$. ПМР спектр (D_2O), $\delta, \text{ м. д.}$: $3,0 \text{ с}$ ($9\text{H}, \text{CH}_3$), $3,9 \text{ д}$ ($2\text{H}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{J}=7,5 \text{ Гц}$), $3,94 \text{ д}$ ($2\text{H}, \text{CH}_2\text{Br}, \text{J}=7,5 \text{ Гц}$), $5,83 \text{ д}$ ($1\text{H}, \text{CH}-\text{OC}_6\text{H}_5, \text{J}=75 \text{ Гц}$) $5,87 \text{ д}$ ($1\text{H}, \text{CH}-\text{OC}_6\text{H}_5, \text{J}=7,5 \text{ Гц}$), $7,0-7,4 \text{ м}$ ($5\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5$).

Получение триметил-1-феноксивиниламмонийбромида. К раствору $10,9 \text{ г}$ ($0,032 \text{ моля}$) триметил-1-фенокси-2-бромэтиламмонийбромида в 300 мл абс. этанола прибавлялся раствор $1,9 \text{ г}$ ($0,035 \text{ моля}$) едкого кали в 40 мл абс. этанола. Смесь перемешивалась при комнатной температуре 3 ч и оставлялась на ночь. Выпавший осадок отфильтровывался, из фильтрата удалялся спирт. Остаток растворялся в холодном спирте, выпавший осадок снова отфильтровывался и из фильтрата удалялся спирт. Процесс повторялся до прекращения выпадения осадка. После удаления из раствора спирта остаток тщательно промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено $3,1 \text{ г}$ ($37,5\%$) триметил-1-феноксивиниламмонийбромида. Найдено, %: $\text{Br} 30,26$. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OBrN}$. Вычислено, %: $\text{Br} 31,01$. ПМР спектр (D_2O), $\delta, \text{ м. д.}$: $2,9 \text{ с}$ ($9\text{H}, \text{CH}_3\text{N}$), $6,05 \text{ с}$ ($2\text{H}, \text{CH}_2=$), $7,2-7,4 \text{ м}$ (C_6H_5).

Получение триметил-1-этоксивиниламмонийбромида. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из $29,1 \text{ г}$ ($0,1 \text{ моля}$) триметил-1-этоксид-2-бромэтиламмонийбромида [5] в 200 мл абс. этанола и $6,1 \text{ г}$

(0,109 моля) едкого кали в 60 мл абс. этанола получено 13,5 г (64,3%) триметил-1-этоксивиниламмонийбромид. Найдено, %: Вч- 37,92. $C_7H_{16}OBrN$. Вычислено, %: Вг- 38,09. ПМР спектр (D_2O), δ , м. д.: 1,5 т (3H, CH_2CH_2), 3,55 с (9H, CH_3N), 4,25 кв. 2H, OCH_2CH_3), 4,95 д (2H, $=CH_2$, $J_{HH} = 6$ Гц).

Получение триметил-1-бутоксивиниламмонийбромид. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 31,9 г (0,1 моля) триметил-1-бутокси-2-бромэтиламмонийбромид [5] в 200 мл абс. этанола и 6,1 г (0,109 моля) едкого кали в 60 мл абс. этанола получено 14,7 г (61,7%) триметил-1-бутоксивиниламмонийбромид. Найдено, %: Вч- 32,69. $C_9H_{20}OBrN$. Вычислено, %: Вч- 33,61. ПМР спектр (D_2O), δ , м. д.: 0,8-1,9 м (7H, $CH_2CH_2CH_2CH_2$), 3,2 с (9H, CH_3N), 4,1 т (2H, OCH_2), 5,2 д (2H, $CH_2=$, $J_{HH} = 8$, Гц).

**ԱԼԿՕՔՍԻ (ՖԵՆՕՔՍԻ) ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՉՈՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ**

Գ. Գ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Ա. Մ. ԹՈՐԳՈՄՅԱՆ,
Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Տրիբուտիլֆոսֆինից և ֆենօքսիացետիլենից ստացված է ադուկտ, որը համաձայն գրական տվյալների, ինչպես նաև ՄՄՌ³¹P սպեկտրի հիման վրա ունի ֆոսֆորետաինային կառուցվածք: Ծույց է տրված, որ ստացված ադուկտի փոխազդեցությունը էլեկտրոֆիլների հետ հաճախակի զուգակցվում է ֆրագմենտացիայով: Գտնված է, որ տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդեցությունը ֆենիլ- α,β -դիբրոմէթիլէթերի հետ հանգեցնում է դեհիդրոբրոմացման և դեբրոմացման արգասիքների: Մշակված է α -ալկօքսի (ֆենօքսի) վինիլային խումբ պարունակող ֆոսֆոնիումային աղերի ստացման եղանակ:

**THE SYNTHESIS OF QUATERNARY PHOSPHONIUM SALTS WITH
ALKOXY (PHENOXY) VINYLIC GROUP**

G. G. MINASSIAN, G. Ts. CASPARIAN, A. M. TORGOMIAN,
M. J. HOVAKIMIAN and R. H. KHACHAIRIAN

It has been obtained the adduct of tributylphosphine with phenoxy-acetylene, which has accordingly to the literature data and data of PMR³¹P spectra the phosphobetainic structure. It has been found the interaction of this adduct with electrophiles is accompanied frequently by fragmentation. It has been shown that the interaction of tributylphosphine with phenyl- α,β -dibromoethylether leads to dehydrobromination and debromation products. It has been worked out the method of synthesis of quaternary phosphonium and ammonium salts with α -alkoxy (phenoxy) vinylic group.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Торгомлян А. М., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 4, с. 288.
2. Guthrie R. D., Jenkins I. D. — Austr. J. Chem., 1982, v. 35, p. 767.

- 3 Гаспарян Г. Ц., Барсесян С. К., Овакимян М. Ж., Петровский П. В., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 7, с. 1658.
4 McIntosh J. M., Stoddard H. B. — Synthesis, 1974, № 12, p. 861.
5. Минасян Р. Б., Инджикян М. Г., Бабян А. Т. — Арм. хим. ж., 1970, т. 23, № 3, с. 234.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 43—48 (1992)

УДК 547.241+547.34

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДА И ДИФЕНИЛФОСФИНА С 1,2- И 1,1-ДИХЛОРЕТИЛЕНАМИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

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

Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван.

Поступило 27 XII 1990

Изучено взаимодействие дифенилфосфиноксида с 1,1- и 1,2-дихлорэтиленами, а также с 1,1,2-трихлорэтаном, приводящее во всех случаях к образованию 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана. Обсуждены механизмы протекающих реакций. Библиографических ссылок 6.

Ранее в ходе разработки технологически приемлемых методов синтеза соединений трех- и пентавалентного фосфора нами в числе других алкилирующих агентов в условиях межфазного катализа или в суперосновной среде были использованы арилгалогениды [1] и хлорсодержащие диены [2].

Недавно вкратце сообщалось о возможности вовлечения в эту реакцию и винилгалогенида—1,2-дихлорэтилена [3]. Взаимодействием 1,2-дихлорэтилена с дифенилфосфиноксидом в присутствии тетрабутил-аммонийбромидом (ТБАБ) при 75° был получен 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этан с выходом 67%. Проведение взаимодействия в суперосновной среде привело к исключительному образованию продуктов осмоления. Строение полученного соединения установлено на основании данных ЯМР спектров. Так, в спектре ЯМР ³¹P, снятом в дейтерохлороформе, геминальные атомы фосфора проявляются в виде дублета при +30,75 м. д., одиночный атом фосфора у другого углеродного атома— в виде триплета при -23,43 м. д. Образование 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана представляется протекающим через предварительное дегидрохлорирование дихлорэтилена в хлорэтилен с последующим реагированием последнего с дифенилфосфиноксидом по схеме замещения и двойного нуклеофильного присоединения.