

- 3 Гаспарян Г. Ц., Барсегян С. К., Овакимян М. Ж., Петровский П. В., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1986, т. 56, вып. 7, с. 1658.
4 McIntosh J. M., Campbell H. B. — *Synthesis*, 1974, № 12, p. 861.
5 Минасян Р. Б., Инджикян М. Г., Бабалян 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-ДИХЛОРЭТИЛЕНАМИ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

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

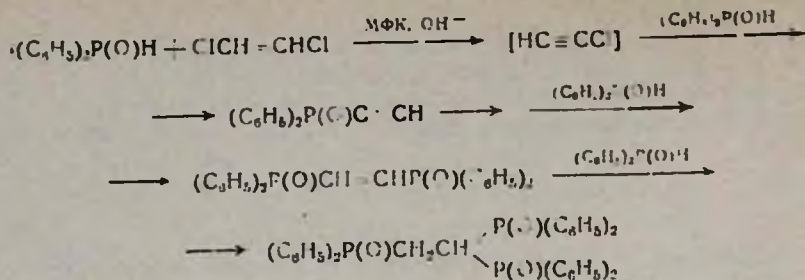
Армянский филиал ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван.

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. Библ. ссылок 6.

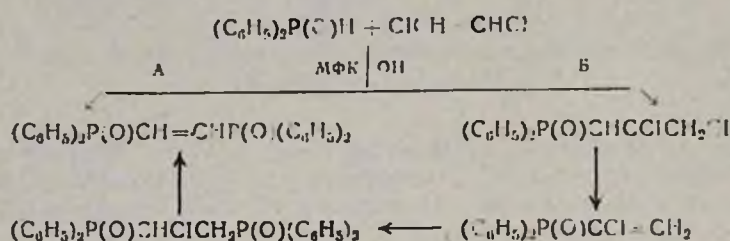
Ранее в ходе разработки технологически приемлемых методов синтеза соединений трех- и пентавалентного фосфора нами в числе других алкилирующих агентов в условиях межфазного катализа или в суперосновной среде были использованы арилгалогениды [1] и хлорсодержащие диены [2].

Недавно вкратце сообщалось о возможности вовлечения в эту реакцию и винилгалогенида—1,2-дихлорэтилена [3]. Взаимодействием 1,2-дихлорэтилена с дифенилфосфиноксидом в присутствии тетрабутил-аммонийбромид (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 ^{31}P , 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 хлорацетилен с последующим реагированием последнего с дифенилфосфиноксидом по схеме замещения и двойного нуклеофильного присоединения.

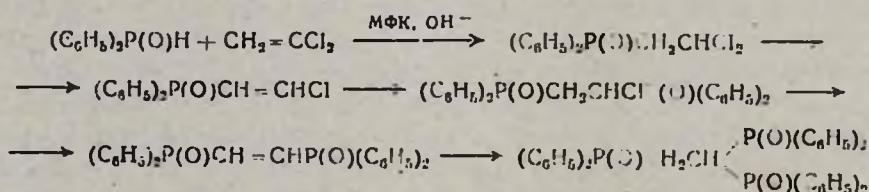


В соответствии со сказанным в процессе реакции обнаружено образование хлорацетилен.

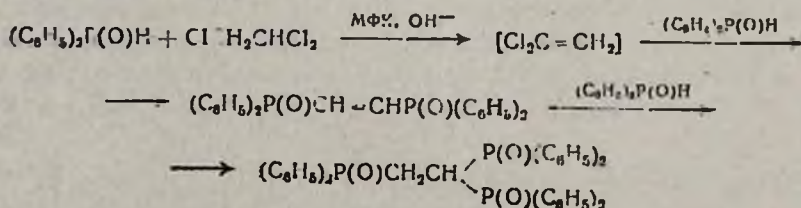
На исключены и альтернативные пути образования промежуточного 1,2-бис-(дифенилфосфиноксидо)этилена, включающие либо двойное нуклеофильное прямое замещение (А), либо две последовательно протекающие пары реакций нуклеофильного присоединения и дегидрохлорирования (Б).



1,1,2-Трис-(дифенилфосфиноксидо)этан с выходом 64,7% получен нами также при кипячении в бензоле в условиях межфазного катализа дифенилфосфиноксида с несимметричным дихлорэтиленом. По всей вероятности, первым актом реакции является нуклеофильное присоединение с последующими двумя парами реакций дегидрохлорирования и нуклеофильного присоединения.



Изучено также взаимодействие дифенилфосфиноксида с 1,1,2-трихлорэтаном. Установлено, что и в этом случае образуется 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этан с выходом 57%.



шили над Na_2SO_4 . После отгонки бензола получили 1,35 г (67%) 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана. Т. пл. 207—208° (из ацетона) [5], R_f 0,82 (ацетон:этанол, 1:10). Найдено, %: С 71,99; Н 5,73; Р 13,92. $\text{C}_{38}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{P}_3$. Вычислено, %: С 72,38; Н 5,24; Р 14,76. Спектр ЯМР ^{31}P , CDCl_3 , δ , м. д.: 1,14; 1,37; 1,51 (2P, $^3J_{\text{PP}}$ 13,7).

Образовавшийся в ходе реакции хлорацетилен был идентифицирован образованием красного осадка при пропускании через аммиачный раствор монооксида меди.

б) Аналогично из 2 г (0,0099 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,5 г (0,005 моля) 1,1-дихлорэтилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 10 мл бензола получили 1,3 г (64,7%) 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана с. т. пл. 207—208°. Данные элементного анализа, ТСХ и спектра ЯМР ^{31}P совпадают с полученными в предыдущем опыте.

в) Смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,7 г (0,015 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ, 0,67 г (0,0062 моля) 1,1,2-трихлорэтана и 10 мл бензола нагревали в течение 3 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 1,2 г (57,1%) 1,1,2-трис-(дифенилфосфиноксидо)этана.

Цис-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилен. а) Смесь 2,45 г (0,0131 моля) дифенилфосфина, 1,5 г (0,0131 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,4 г (0,00121 моля) ТБАБ, 0,7 г (0,0072 моля) цис-1,2-дихлорэтилена перемешивали в течение 1 ч. Отогнали ТГФ, получили твердую массу, которую растворили в бензоле, промыли водой, высушили над Na_2SO_4 . После отгонки бензола получили 2,1 г (75%) цис-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилена. Т. пл. 244—245° (из этанола) [4]. Найдено, %: С 78,31; Н 5,85; Р 15,00. $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{P}_2$. Вычислено, %: С 78,78; Н 5,35; Р 15,65. Оксид, т. пл. 244—245° (из метанола) [4]. Спектр ЯМР ^{31}P , CDCl_3 , δ , м. д., +20,71, с.

б) К смеси 11,4 г (0,061 моля) дифенилфосфина, 7 г (0,061 моля) 50% водного раствора едкого кали, 27 мл ДМСО добавляли 3 г (0,031 моля) цис-1,2-дихлорэтилена. После окончания саморазогревания смесь нагревали на водяной бане в течение 1 ч при температуре 50—60°. Охлаждали до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отделяли и промывали ДМСО, затем водой, сушили в вакууме. Получили 9,1 г (74,98%) цис-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилена с. т. пл. 125—126°. Данные элементного анализа, т. пл. оксида и спектра ЯМР ^{31}P совпадают с полученными в а).

Транс-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилен. а) Смесь 3 г (0,015 моля) дифенилфосфина, 1,8 г (0,016 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,5 г (0,00155 моля) ТБАБ, 0,78 г (0,008 моля) транс-1,2-дихлорэтилена, 10 мл тетрагидрофурана нагревали в течение 2 ч. После удаления растворителя, обработки образовавшейся массы бензолом с последующим промыванием бензольного раствора водой, сушкой над Na_2SO_4 , отгонкой бензола и сушкой в вакууме получили 2,8 г (81,77%) твердой массы. После перекристаллизации из этанола т. пл.

122—126°. Найдено, %: С 79,10; Н 15,00; Р 14,77. $C_{26}H_{22}P_2$. Вычислено, %: С 78,78; Н 15,35; Р 15,65.

При окислении 2,5 г кристаллического продукта по [6] было выделено 1,6 г транс-дифосфиндиоксида с т. пл. 310—311° и 0,4 г цис-дифосфиндиоксида с т. пл. 244—245°.

б) К смеси 4,1 г (0,022 моля) дифенилфосфина, 2,5 г (0,022 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО при перемешивании в токе аргона добавляли 1,1 г (0,011 моля) транс-1,2-дихлорэтилена. После окончания выделения тепла реакционную смесь нагревали в течение 1 ч при 50—60°, охлаждали, отделяли выпавшие кристаллы, промывали ДМСО, водой и сушили в вакууме. Получили 3 г (79%) транс-1,2-бис-(дифенилфосфино)этилена с т. пл. 125—126° (из этанола). Т. пл. оксида 310—311°.

ԴԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴԻ ԵՎ ԴԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
1,1-ԵՎ 1,2-ԴԻՔԼՈՐԷԹԻԼԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՄԻՋՅԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱՄ ԳԵՐՀԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ն. ՅՈՒ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԱՅԱՆ

Իրականացված է 1,1,2-տրիս-(դիֆենիլֆոսֆինո) էթանի սինթեզը դիֆենիլֆոսֆինօքսիդից միջֆազային կատալիզի պայմաններում, օգտագործելով 1,2- և 1,1-դիքլորէթիլեններ և 1,1,2-տրիքլորէթան: Հաստատվել է, որ դիֆենիլֆոսֆինը հաջողությամբ փոխազդում է 1,2-դիքլորէթիլենի հետ ինչպես միջֆազային կատալիզի, այնպես էլ գերհիմնային միջավայրի պայմաններում, առաջացնելով 1,2-բիս-(դիֆենիլֆոսֆինո) էթիլեն բարձր ելքերով: Գերհիմնային միջավայրում ռեակցիան ընթանում է խիստ ստերեոսպեցիֆիկ, իսկ միջֆազային կատալիզի պայմաններում տրանս-դիքլորէթի դեպքում դիտվում է միաժամանակ քիչ քանակությամբ ցիս-իզոմերի գոյացում (իզոմերների հարաբերակցությունը՝ 4:1):

Քննարկված են ռեակցիաների հնարավոր մեխանիզմները:

THE REACTION OF DIPHENYLPHOSPHINE AND
DIPHENYLPHOSPHINE OXIDE WITH 1,2-DICHLOROETHYLENE
AND 1,1-DICHLOROETHYLENE UNDER THE CONDITIONS OF
PHASE TRANSFER CATALYSIS OR IN SUPERBASIC MEDIUM

R. H. KHACHATRIAN, N. Yu. GRIGORIAN and M. H. INJIKIAN

The synthesis of 1,1,2 tris-(diphenylphosphino)ethane starting from diphenylphosphine oxide has been carried out under the conditions of phase transfer catalysis using chlorohydrocarbons: 1,2-dichloroethylene, 1,1-dichloroethylene and 1,1,2-trichloroethane. It has been established that diphenylphosphine successfully reacts with 1,2-dichloroethylene both under the conditions of interphase catalysis and in superbasic medium resulting in the formation of 1,2-bis-(diphenylphosphino)ethylene with high yields.

In superbasic medium the reaction proceeds strictly stereospecifically, mean while under interphase conditions in the case of *trans*-dichloroethylene the simultaneous formation of small amounts of *cis*-isomer has been observed (the ratio of isomers is 4:1).

The possible mechanisms of the reaction are discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Залинян С. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 10, с. 659.
2. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 11, с. 2472.
3. Григорян Н. Ю., Хачатрян Р. А., Петровский П. В., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 8, с. 537.
4. Aguar A. M., Digi D. — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 229.
5. Нестерова Н. П., Медведь Г. Я., Панкратов Ю. М., Кабачник М. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, № 3, с. 591.
6. Нестерова Н. П., Медведь Г. Я., Панкратов Ю. М., Кабачник М. И. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 10, 2295.

Армянский химический журнал, т. 45, № 1—2, стр. 48—53 (1992 г.)

УДК 542.944.1+547.223/233+616.921.5

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

ССХVII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2,3-ДИБРОМПРОПИЛЬНУЮ ГРУППУ, С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ. СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ 2-БРОМ-3-ИЗОТИОЦИАНАТО-, 3-УРОНИЕВУЮ И 3-ТИУРОНИЕВУЮ ГРУППУ

А. Х. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. О. МАРКАРЯН, Т. А. СААКЯН Ф. С. КИНОЯН,
А. Н. ЕВСТРОПОВ, З. П. ХУДОНОГОВА, О. В. ШАЛАУРОВА, И. В. АРИСТОВ,
Е. Р. НИКОЛИН, В. Е. ЯВОРОВСКАЯ и А. Т. БАБАЯН

Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван
Новосибирский государственный медицинский институт

Поступило 17 VII 1991

Изучено взаимодействие четвертичных аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную группу с рядом нуклеофильных реагентов. Показано, что в этом роданид калия, мочевины и тиомочевины приводят к функционально замещенным четвертичным солям, а фталимид калия, вторичные и третичные амины — к продуктам дегидробромирования исходных солей. Определена антивирусная активность синтезированных соединений.

Табл. 1, библиограф. ссылок 17.

Взаимодействие аммониевых солей, содержащих 4-бром-2-алкенильную группу, с нуклеофильными реагентами, в том числе и со вторичными и третичными аминами, приводит к продуктам нуклеофильного замещения атома брома в положении 4 [1, 2]. Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия аммониевых солей, содержащих 2,3-дибромпропильную группу Ia-г [3], с нуклеофильными