

СИНТЕЗ ФОСФИНОВ И БИСФОСФИНОКСИДОВ ИЗ НЕАКТИВИРОВАННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ХЛОРСТИРОЛОВ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

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

Армянский институт прикладной химии Республики Армения, Ереван
Институт органической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 X 1991

В условиях межфазного катализа и в суперосновной среде осуществлен синтез моно-, бисфосфинов и бисфосфиноксидов из неактивированных ацетиленовых соединений—гексина-1, гептина-1 и октина.

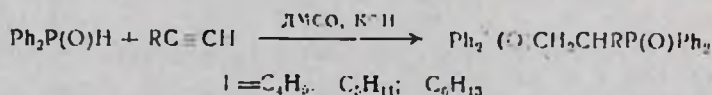
Изучено взаимодействие дифенилфосфина с 1-хлор-1-фенил- и 1-хлор-2-фенилэтиленами. Установлено, что Е-1-хлор-2-фенилэтилен с дифенилфосфином реагирует стереоспецифично с образованием Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилена. Реакции с дифенилфосфиноксидом приводят к продуктам бисприсоединения.

Библ. ссылок 4.

Недавно нами было найдено, что дифенилфосфин вступает в реакции нуклеофильного присоединения с арилацетиленами уже при комнатной температуре как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде, приводя к продуктам моноприсоединения с почти количественными выходами. Дифенилфосфиноксид, реагирующий только при более высокой температуре (50—60°), образует исключительно продукты бисприсоединения [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе в реакцию с указанными фосфорорганическими нуклеофилами вовлечены неактивированные ацетиленовые соединения—гексин-1, гептин-1, октин-1 и изомерные хлорстиролы.

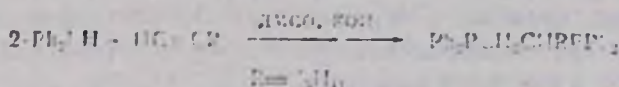
Как и ожидалось, проведенные исследования показали, что реакции с неактивированными ацетиленами удастся осуществить в значительно более жестких условиях по сравнению с арилацетиленами. Так, дифенилфосфиноксид вообще не реагирует с ними даже при кипячении в сравнительно более мягких условиях межфазного катализа, для успешного же проведения реакции в суперосновной среде требуется нагревание при 80—85°. В результате были получены исключительно продукты бисприсоединения с выходами 62—72%.



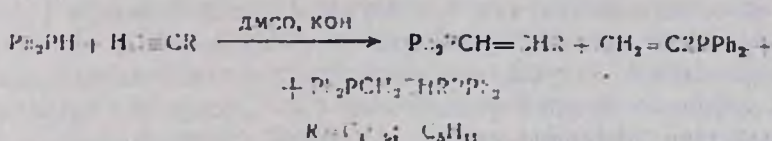
Как и в случае арилацетиленов, попытки остановить реакцию на стадии образования монофосфиноксидов варьированием соотношения реагентов или порядком их введения в реакционную смесь не увенчались успехом. Полученные данные объясняются, без сомнения, сильным активирующим влиянием электрооттягивающей фосфин-

оксидной группировки на реакции нуклеофильного присоединения.

Продукт двойного присоединения с выходом 59,9% был получен также при взаимодействии дифенилфосфина с гептином-1 в суперосновной среде при соотношении реагентов 2:1. Реакция при 80—85° завершается в течение 4 ч. Строение полученного соединения, кроме данных ПМР, установлено также окислением в соответствующий диоксид.



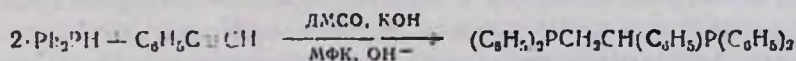
При проведении аналогичного взаимодействия с гексином-1 и гептином-1 при соотношении реагентов 1:1, согласно данным ПМР, имело место образование смеси продукта бисприсоединения и двух изомерных продуктов моноприсоединения. Соотношение последних в смеси 1:1.



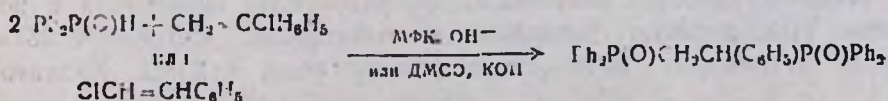
Та же реакция в условиях межфазного катализа протекает с большим трудом. Даже после 8-часового нагревания на кипящей водяной бане выход продукта алкилирования составил всего 13—18%. По данным ПМР, он представляет собой смесь изомерных монофосфинов в соотношении 1:1. Остальная часть исходных соединений без изменений вернулась обратно.

Полученные данные свидетельствуют о том, что оба углеродных атома при ацетиленовой связи с одинаковой легкостью атакуются фосфорным нуклеофилом.

Варьированием условий реакции нам удалось получить бисфосфин и из фенилацетилена как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде. Для его образования требуется более длительное нагревание и более высокая температура, чем для получения монопродукта [1].

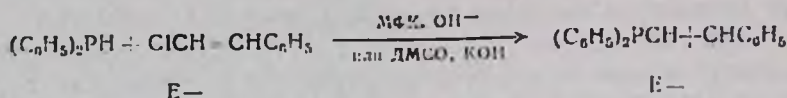


Интересные данные были получены нами при изучении взаимодействия дифенилфосфина и дифенилфосфиноксида с 1-хлор-1-фенил- и 1-хлор-2-фенилэтиленами. Установлено, что дифенилфосфиноксид гладко реагирует с указанными алкилирующими агентами как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде с образованием во всех случаях 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтан с высокими выходами.



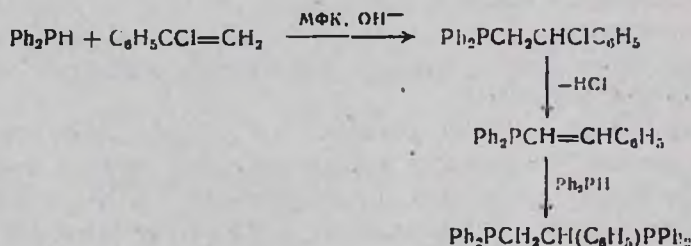
Остановить реакцию на стадии образования монопродукта здесь также не удастся.

Несколько иная картина наблюдалась при взаимодействии указанных стирилгалогенидов с дифенилфосфином. В этом случае в зависимости от соотношения реагентов удается направить реакцию в сторону образования моно- или бисфосфинов. Так, взаимодействие дифенилфосфина и Е-1-хлор-2-фенилэтилена при соотношении реагентов 2:1, как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде, привело к образованию 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана, при соотношении же 1:1—к Е-1-(дифенилфосфино)-2-фенилэтилену с высокими выходами.



Образование Е-фосфина из Е-1-хлор-2-фенилэтилена свидетельствует о том, что реакция, как и в случае 1,2-дихлорэтилена [2], протекает по схеме прямого нуклеофильного замещения с промежуточным образованием аддукта некоторой стабильности—карбаниона.

Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилен был получен нами и при взаимодействии дифенилфосфина с 1-хлор-1-фенилэтиленом в условиях межфазного катализа при соотношении реагентов 1:1. При соотношении же 1:2 в этом случае также был выделен 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтан. Образование Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилена из 1-хлор-1-фенилэтилена протекает, по всей вероятности, по схеме присоединения-дегидрохлорирования.



Альтернативный механизм с предварительным дегидрохлорированием, по-видимому, исключается, т. к. транс-присоединение к промежуточному фенилацетилену должно было привести к *цис*-продукту.

Та же последовательность реакций имеет место, по-видимому, и в случае реакции с дифенилфосфиноксидом с той разницей, что образовавшийся на первой стадии электронодефицитный фосфиноксид неизбежно присоединяет вторую молекулу реагента, переходя в дифосфопроизводное.

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных фосфиноксидов определяли с помощью ТСХ, которую проводили на пластинках «Silufol-UV 254», состав подвижной фазы—ацетон : бензол : вода, 5 : 2 : 0,2. Хромато-

граммы проявляли парами йода. ПМР спектр снимали на приборе «Perkin-Elmer 12B» с рабочей частотой 60 МГц (внутренний стандарт—ТМС), ИК спектры—на приборе «UR-20». Все операции осуществляли в токе аргона.

1. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)октан*. Смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 0,5 г (0,0045 моля) октина-1, 0,55 г (0,0049 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО нагревали в течение 4 ч на водяной бане при 80—85°, охладили до комнатной температуры и оставили на два дня. Выпавшую кристаллическую массу отделили, промыли ДМСО, водой, высушили в вакууме. Получили 1,7 г (69,2%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)октана с т. пл. 149—150° (из бензола) [3]. R_f 0,82. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,7—3,2 м (13H, $-(CH_2)_8CH_3-$), 3,9 уш (1H, $-CH-$), 7,1—8,3 м (20H, C_6H_5). Найдено, %: С 73,84; Н 7,11; Р 12,09. $C_{32}H_{36}O_2P_2$. Вычислено, %: С 74,70; Н 7,00; Р 12,06.

2. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)гептан*. Опыт проводили аналогично 1. Из 1,5 г (0,0072 моля) дифенилфосфиноксида и 0,33 г (0,0036 моля) гептина-1 получили 1,3 г (72,2%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гептана с т. пл. 156—157° (из бензола). R_f 0,80. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,5—3,1 м (11H, $-(CH_2)_7CH_3-$), 3,9 уш (1H, $-CH-$), 7,0—8,3 м (20H, C_6H_5). Найдено, %: С 75,12; Н 6,19; Р 11,73. $C_{31}H_{34}O_2P_2$. Вычислено, %: С 74,40; Н 6,80; Р 12,40.

3. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)гексан*. Аналогично 1 из 2 г 0,0099 моля) дифенилфосфиноксида и 0,4 г (0,005 моля) гексина-1 получили 1,5 г (62,6%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гексана с т. пл. 162—163° (из бензола) [3]. R_f 0,80. Спектр ПМР (CCl_4), δ , м. д.: 0,5—3,1 м (9H, $-(CH_2)_6CH_3-$), 3,8 уш (1H, $-CH-$), 7,0—8,3 м (20H, C_6H_5). Найдено, %: 73,74; Н 6,33; Р 12,01. $C_{30}H_{32}O_2P_2$. Вычислено, %: С 74,07; Н 6,58; Р 12,75.

4. *Взаимодействие дифенилфосфина с гептином-1 при соотношении реагентов 1:1*. а) Смесь 4 г (0,0245 моля) дифенилфосфина, 2 г (0,0245 моля) гептина-1, 0,5 г (0,0045 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО нагревали на водяной бане при 80—85° в течение 4 ч. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры верхний слой отделили, нижний два раза экстрагировали эфиром (по 10 мл). Объединенные эфирные вытяжки 2 раза промыли дегазированной водой, высушили сульфатом магния. Отгонкой эфира и фракционированием остатка получили 2,6 г (36,8%) вещества, перегнавшегося при 158—162°/1 мм и оказавшегося смесью изомерных 1-(дифенилфосфино)гептена-1 и 2-(дифенилфосфино)гептена-1 в соотношении 1:1. Спектр ПМР 2-(дифенилфосфино)гептена-1, $((CD_3)_2CO)$, δ , м. д.: J Гц: 0,8—3,0 м ($-(CH_2)_7CH_3$) 4,9 д д $\left(\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \right) \begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} > C = C \begin{matrix} P \\ \end{matrix} \right)$, $^3J_{H_B P}$ 9,1, $^2J_{H_A H_B}$ 2,6, 5,6 д. д. $\left(\begin{matrix} H_B \\ \end{matrix} \right)$. $\left(\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} \right) \begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} > C = C \begin{matrix} P \\ \end{matrix} \right)$, $^2J_{H_A H_B}$ 2,6, $^3J_{H_B P}$ 20,86, 7,2—7,8 м (C_6H_5). Спектр ПМР 1-(дифенилфосфино)гептена-1 $[(CD_3)_2CO]$, δ , м. д., J Гц:

6,3—7,0 м ($\text{CH}=\text{CH}-$), поглощения фенильных и алкильных протонов совпадают с соответствующими поглощениями первого изомера. Соотношение протонов $\text{CH}_2=\text{C}$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$ 1:1. Из остатка в перегонной колбе (1,5 г) окислением 3% H_2O_2 получили 1,5 г (24,1%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гептана с т. пл. 156—157°. R_f 0,80. Данные элементного анализа и спектра ПМР совпадают с полученными в 2.

б) В условиях межфазного катализа из 2 г (0,0107 моля) дифенилфосфина, 1 г (0,0107 моля) гептина-1, 0,6 г (0,005 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл ТГФ и 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ кипячением в течение 8 ч при интенсивном перемешивании, обработкой, аналогичной 4а, и фракционированием выделено 0,5 г (18,8%) смеси 1-(дифенилфосфино)гептена-1 и 2-(дифенилфосфино)гептена-1 в соотношении 1:1. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 4а.

5. Взаимодействие дифенилфосфина с гексином-1 при соотношении реагентов 1:1. а) Реакцию проводили аналогично 4а. Из 6,9 г (0,037 моля) дифенилфосфина и 3,1 г (0,037 моля) гексина-1 получили 7 г (67,3%) смеси 1-(дифенилфосфино)гексена-1 и 2-(дифенилфосфино)гексена-1 в соотношении 1:1, перегнавшейся при 135—150°. Спектр ПМР 2-(дифенилфосфино)гексена-1 $[(\text{CD}_3)_2\text{CO}]$, δ , м. д.,

J Гц: 0,8—3,5 м $(-\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 5,4 д. д. $\left(\begin{matrix} \text{H}_\text{A} & \text{H}_\text{A} \\ & \text{C}=\text{C} \end{matrix} \right)^{\text{P}}$, $^1\text{H}_\text{A}\text{P}$

9,1. $^2\text{J}_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$ 2,6: 5,85 д. д. $\left(\begin{matrix} \text{H}_\text{A} & \text{H}_\text{A} \\ & \text{C}=\text{C} \end{matrix} \right)^{\text{P}}$, $^2\text{J}_{\text{H}_\text{B}\text{P}}$ 20,85. $^2\text{J}_{\text{H}_\text{A}\text{H}_\text{B}}$

2,6 7,2—7,8 м (C_6H_5). Спектр ПМР 1-(дифенилфосфино)гексена-1 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, δ , м. д., J Гц: 6,2—7,0 м ($-\text{CH}=\text{CH}-$), поглощения фенильных и алкильных протонов совпадают с поглощениями первого изомера. Соотношение $\text{CH}_2=\text{C}$ и $-\text{CH}=\text{CH}-$ протонов 1:1. Окислением остатка в перегонной колбе (2,1 г) 3% H_2O_2 в ацетоне получили 1,9 г 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гексана с т. пл. 172—173°. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 3.

б) В условиях межфазного катализа из 2,2 г (0,0118 моля) дифенилфосфина, 0,6 г (0,006 моля) 50% водного раствора едкого кали, 1 г гексина-1, 10 мл ТГФ и 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ кипячением в течение 8 ч, обработкой, аналогичной 4б, и фракционированием выделено 0,4 г (12,5%) смеси 1-(дифенилфосфино)гексена-1 и 2-(дифенилфосфино)гексена-1 в соотношении 1:1. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 5а.

б. 1,2-бис(Дифенилфосфино)гексан. Смесь 2,6 г (0,0139 моля) дифенилфосфина, 0,57 г (0,0069 моля) гексина-1, 1 г (0,07 моля) 50% водного раствора едкого кали и 5 мл ДМСО нагревали на водяной бане в течение 4 ч при 80—85°. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры обработкой, аналогичной 5а, получили 1,8 г (59,9%) вещества, окислением которого 3% H_2O_2 получили 1,7 г 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)гексана с т. пл. 162—

163°. R_f 0,80. Данные спектра ПМР и элементного анализа совпадают с полученными в 3.

7. *1,2-бис(Дифенилфосфино)-1-фенилэтан.* а) Смесь 4,7 г (0,024 моля) дифенилфосфина, 0,2 г (0,0015 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл ДМСО и 1,3 г (0,0125 моля) фенилацетилена перемешивали в течение 3 ч на водяной бане при 75—80°. На следующий день отфильтровали выпавшие в осадок белые кристаллы, промыли сначала ДМСО, затем водой, высушили в вакууме. Получили 4,6 г (77,6%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145° (из этанола). R_f 0,7 (бензол:гексан, 6:1). Масс-спектр M^+ 474 m/z . Спектр ПМР ($CDCl_3$), δ , м. д.: 1,5—2,7 м (2H, —CH₂—), 3,8 уш (1H, —CH—), 6,2—7,4 м (25H, C₆H₅). Найдено, %: C 80,82; H 5,91; P 13,27. C₃₂H₂₈P₂. Вычислено, %: C 81,00; H 5,90; P 13,09.

Окислением полученного фосфина 3% H₂O₂ получили 1,2-бис(дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтан с т. пл. 277—278°. Данные ТСХ, спектра ПМР, а также элементного анализа совпадают с литературными [1].

б) Аналогично в условиях межфазного катализа 2 г (0,0015 моля) дифенилфосфина, 0,5 г (0,0053 моля) фенилацетилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 6 мл ТГФ кипятили на водяной бане в течение 12 ч. После отгонки растворителя и перекристаллизации оставшейся смолообразной массы из этанола получили 1,3 г (54,1%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145°. R_f 0,7 (бензол:гексан, 6:1). Данные элементного анализа и ПМР спектра совпадают с полученными в 7а.

в) *1,2-бис(Дифенилфосфино)-1-фенилэтан.* а) Смесь 2 г (0,0107 моля) дифенилфосфина, 1,2 г (0,0107 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл ДМСО и 0,75 г (0,0053 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена нагревали в течение 9 ч при 75—80°. После охлаждения смеси до комнатной температуры выделили выпавшие кристаллы фильтрованием, промыли ДМСО, дегазированной водой, высушили в вакууме. Получили 1,4 г (55,6%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145° (из этанола). Данные ТСХ, ПМР и масс-спектров совпадают с полученными в 7.

г) В условиях межфазного катализа из 4 г (0,0214 моля) дифенилфосфина, 2,4 г (0,0214 моля) 50% водного раствора едкого кали, 1,5 г (0,0106 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 15 мл бензола кипячением в течение 16 ч и обработкой, аналогичной 7б, получили 3,9 г (78,0%) 1,2-бис(дифенилфосфино)-1-фенилэтана с т. пл. 143—145°. Данные ТСХ и спектра ПМР совпадают с полученными в 9а.

8. *1,2-бис(Дифенилфосфиноксидо)-1-фенилэтан.* а) К смеси 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали и 10 мл ДМСО при перемешивании добавляли 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-1-фенилэтилена. После прекращения выделения тепла смесь нагревали на водяной бане в течение полчаса при 50—55°, охладили до комнатной температуры, выделили

филтрованием выпавшие кристаллы, промыли ДМСО и водой, высушили в вакууме. Получили 2 г (78,5%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-1-фенилэтана с т. пл. 277—278° (из этанола). R_f 0,68. Спектральные данные и данные элементного анализа совпадают с литературными [1].

б) В условиях межфазного катализа из 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,0112 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ, 10 мл бензола и 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-1-фенилэтилена получили 1,7 г (66,9%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-1-фенилэтилена.

в) Смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена и 10 мл ДМСО нагревали на водяной бане в течение 1 ч при 50—55°. После фильтрования полученных кристаллов и промывания сначала ДМСО, затем водой получили 1,6 г (62,5%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-1-фенилэтана с т. пл. 277—278°.

г) В условиях межфазного катализа из 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 1,4 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали, 10 мл бензола, 1,4 г (0,01293 моля) ТБАБ и 0,8 г (0,005 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена получили 1,6 г (62,5%) 1,2-бис(дифенилфосфинокси-сидо)-2-фенилэтана.

9. *Е-1-(Дифенилфосфино)-2-фенилэтилен*. а) Смесь 2,2 г (0,012 моля) дифенилфосфина, 1,3 г (0,012 моля) 50% водного раствора едкого кали, 5 мл ДМСО, 1,7 г (0,012 моля) Е-1-хлор-2-фенилэтилена нагревали на водяной бане в течение 5 ч при 75—80°. После охлаждения смеси до комнатной температуры добавили 20 мл бензола, пропустили через стеклянный фильтр, промыли фильтрат дегазированной водой, высушили сульфатом магния, отогнали растворитель, остаток подвергли фракционированию. Получили 2,2 г (66,2%) Е-1-дифенилфосфино-2-фенилэтилена с т. кип. 222—225°/2 мм, R_f 0,59 (бензол:гексан, 6:1). Спектр ПМР в C_6D_6 оказался неинформативным из-за перекрывания поглощений фенильных и винильных протонов, что согласуется с литературными данными [4]. Найдено, %: С 83,47 Н 6,00; Р 10,90. $C_{20}H_{17}P$. Вычислено, %: С 83,31; Н 5,94; Р 10,81.

Окислением полученного фосфина 3% H_2O_2 получили Е-1-(дифенилфосфинокси-сидо)-2-фенилэтилен с выходом 96% и т. пл. 168—169°, совпадающей с литературной [4].

б) В условиях межфазного катализа 2,5 г (0,013 моля) дифенилфосфина, 1,4 г (0,013 моля) 50% водного раствора едкого кали, 1,8 г (0,013 моля) 1-хлор-2-фенилэтилена, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 10 мл ТГФ кипятили на водяной бане в течение 8 ч, после чего смесь охладили до комнатной температуры, промыли дегазированной водой, высушили сульфатом магния. Отогнав растворитель, остаток подвергли фракционированию. Получили 2,2 г (58,6%) Е-1-(дифенилфосфино)-2-фенилэтилена с т. кип. 222—225°/2 мм. Данные элементного анализа и т. пл. фосфиноксида, полученного с выходом 89,7%, совпадают с полученными в 10а.

в) Из 2 г (0,0107 моля) дифенилфосфина, 1,5 г (0,0107 моля) 1-хлор-1-фенилэтилена, 1,3 г (0,0107 моля) 50% водного раствора едкого кали, 0,3 г (0,00093 моля) ТБАБ и 15 мл ТГФ кипячением на водяной бане в течение 4 ч, обработкой, аналогичной 10б, с последующим фракционированием получили 1,7 г (54,8%) Е-1-(дифенилфосфино)-2-фенилэтилена с т. кип. 222—225°/2 мм. Данные элементного анализа, а также т. пл. фосфиноксиды, полученного с выходом 91%, совпадают с полученными в 10 а.

ՅՈՍԱՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԲԻՍՅՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍՏԱՅՈՒՄԸ ՉԱԿՏԻՎԱՅՐԱԾ ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻՑ ԵՎ ՔԼՈՐՍՏԻՐԵՆՆԵՐԻՑ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԻ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ ԿԱՄ ԳԵՐՉԻՄՆԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ն. ՅՈՒ. ԳՐԻԴՈՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Միջֆազային կատալիզի և գերհիմնային միջավայրում իրականացված է մոնոբիսֆոսֆինների և բիսֆոսֆինօքսիդների սինթեզը չակտիվացրած ալկինային միացություններից—հեքսին-1-ից, հեպտին-1-ից, օկտին-1-ից, Ուսումնասիրվել է դիֆենիլֆոսֆինի փոխադրեցությունը 1-քլոր-1-ֆենիլ- և 1-քլոր-2-ֆենիլէթիլենների հետ: Պարզվել է, որ E-1-քլորէթիլենը ռեակցիայի մեջ է մտնում ստերեոսպեցիֆիկորեն դիֆենիլֆոսֆինի հետ՝ առաջացնելով E-1-դիֆենիլֆոսֆին-2-ֆենիլէթիլեն: Դիֆենիլֆոսֆինօքսիդի հետ փոխադրեցությունները բերում են բիս-միացման արգասիքների Քըն-նարկվել են ուսումնասիրված ռեակցիաների մեխանիզմները:

SYNTHESIS OF PHOSPHINES AND BISPHOSPHINOXIDES FROM INACTIVATED ACETYLENIC COMPOUNDS AND CHLOROSTYRENS IN INTERPHASE CATALYSIS CONDITIONS OR IN SUPERBASIC ENVIRONMENT

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

The synthesis of mono-, bisphosphines and bisphosphin oxides has been carried out from inactivated acetylenic compounds such as hexyn-1, heptyn-1, octyn-1 in interphase catalysis conditions or in superbasic environment. The reaction of diphenylphosphine with 1-chloro-1-phenyl- and 1-chloro-2-phenylethylenes has been studied. It has been found out that E-1-chloro-2-phenylethylene reacts with diphenylphosphine stereospecifically leading to E-1-(diphenylphosphino)-2-phenylethylene. Reactions of diphenylphosphin oxide lead to the formation of bisproducts. The mechanisms of reactions are discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Григорян Н. Ю., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 11, с. 2472.
2. Adam M. Aguag, Donald Dalg — J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2239.
3. Харитонов А. В., Антошин А. Э., Пуцник А. Н., Цветков Е. Н. — ЖОХ, 1988, т. 58, вып. 5, с. 1021.
4. Adam M. Aguag, Donald Dalg — J. Org. Chem., 1965, v. 30 (8), p. 2826.