

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**
**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 541.124 + 547.314 + 661.185.233

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ
С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ
С НУКЛЕОФИЛАМИ ПОЛУЧЕННЫХ ФОСФОБЕТАИНОВ**

М. Ж. ОВАКИМЯН, Г. Г. МИНАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 IX 1996

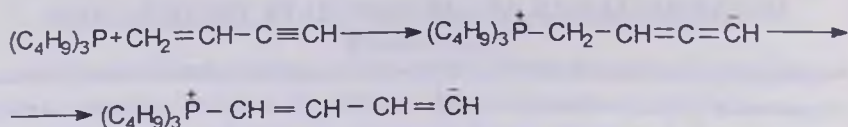
На основании данных ЯМР³¹P и имеющихся аналогий 1:1 и 1:2 аддуктам трибутилфосфина с этоксиацетиленом приписано строение фосфобетаинов с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме винильной группы или δ-углеродном атоме 1,3-бутадиенильной группы. Получены аддукты этоксиацетилена с трипропил-, три(бисдиметиламино)- и дифенилметилфосфинами. Установлено, что они реагируют с нуклеофилами с образованием, в зависимости от природы компонентов, продуктов либо нуклеофильного замещения, либо фрагментации — замещения.

Библ. ссылок 7.

Ранее нами были выделены 1:1 аддукты триалкилфосфинов с этокси- [1], фенокси- [2], фенил- [3], винил- и изопропенилацетиленами [4], а также 1:2 аддукт трибутилфосфина с этоксиацетиленом [5], которым первоначально было приписано строение либо фосфобетаинов с отрицательным зарядом на β- (в случае этокси-, феноксиацетиленов) или δ-углеродном атоме (в случае винил- и изопропенилацетиленов), либо изомерных фосфоранов с атомом фосфора в гетероцикле.

Несколько позже из продуктов взаимодействия трибутилфосфина с винилацетиленом был выделен и идентифицирован

трибутил-1,3-бутадиенил-δ-фосфобетаин [6], образующийся по схеме:



В спектре ЯМР³¹P аддукта наблюдаются четыре сигнала при +48,56; +48,58; +47,51 и +47,71 м.д., относящиеся к четырем геометрическим изомерам.

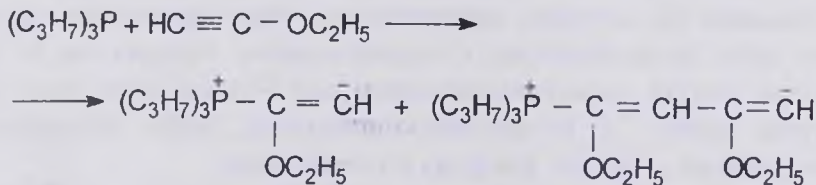
В литературе описан аддукт трибутилфосфина с азодикарбоновым эфиром с поглощением в спектре ЯМР³¹P при +44 м.д. [7].

С целью выявления истинной природы 1:1 и 1:2 аддуктов трибутилфосфина с этоксиацетиленом в настоящей работе нами сняты их спектры ЯМР³¹P. В спектре первого аддукта наблюдалось поглощение при +41,6, второго — при +33,4 м.д.

Четкое установление структуры аддукта трибутилфосфина с винацетиленом как биполярного соединения и сходность спектров ЯМР³¹P (поглощение в солевой области) этого аддукта, аддукта трибутилфосфина с азодикарбоновым эфиром и 1:1 и 1:2 аддуктов трибутилфосфина с этоксиацетиленом позволяют с большой уверенностью предположить, что и в этих случаях мы имеем дело с биполярными соединениями, а не фосфоранами.

В продолжение исследований по алкокси(фенокси)винилфосфобетаинам нами изучено взаимодействие трипропил- и три(бисдиметиламино)фосфинов с этоксиацетиленом.

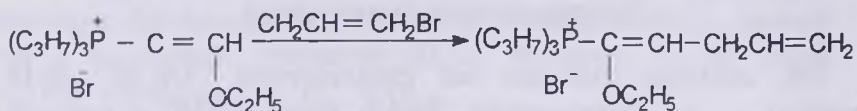
Установлено, что трипропилфосфин с саморазогреванием реагирует с этоксиацетиленом с образованием в зависимости от использованного растворителя смеси 1:1 и 1:2 аддуктов в различных соотношениях.



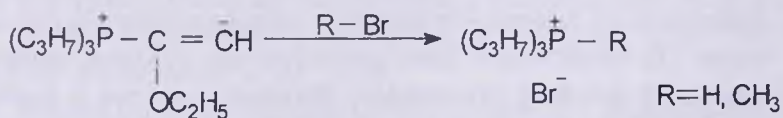
Так, при проведении реакции в отсутствие растворителя была получена смесь двух аддуктов с сигналами в солевой области при +41,77 и +32,92 м.д. в соотношении 2:1. После добавления к полученной смеси этоксиацетиленом с последующим нагреванием на кипящей водяной бане соотношение пиков изменилось, составив 22:19. Полученные данные позволили предположить, что 1:1 аддукту соответствует пик +47,77, а 1:2 аддукту — 32,92 м.д.

Взаимодействие трипропилфосфина с этоксиацетиленом в сухих эфире и гексане привело к смеси 1:1 и 1:2 аддуктов в равных количествах.

Преимущественное образование 1:1 аддукта (в соотношении 7:1) имело место при проведении реакции в сухом ацетонитриле. Добавление к полученному аддукту аллилбромида с последующей перекристаллизацией привело к чистой соли трипропил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфония.

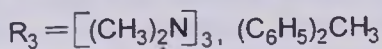
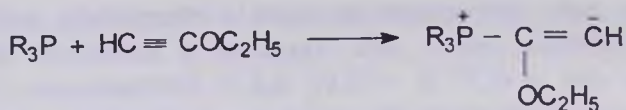


В отличие от аллилбромида реакции аддукта, полученного в ацетонитриле, с водным раствором бромистоводородной кислоты и метилбромидом привели к исключительному образованию производных трипропилфосфина — его гидробромиду и бромметилату, т.е. реакция сопровождалась фрагментацией.



Аналогичные случаи фрагментации были замечены нами ранее при взаимодействии с некоторыми электрофилами 1:2 аддукта трибутилфосфина с этоксиацетиленом и 1:1 аддукта трибутилфосфина с феноксиацетиленом.

Три(бисдиметиламино)фосфин и дифенилметилфосфин также с легкостью реагируют при комнатной температуре с этоксиацетиленом с образованием окрашенных 1:1 аддуктов, в ИК спектре которых имеются поглощения при 1540, 1615 и 1590, 1610 см⁻¹, соответственно.



Осуществлены реакции полученных 1:1 аддуктов с аллилбромидом, приведшие к образованию соответствующих продуктов нуклеофильного замещения с выходами 72 и 40,9%, соответственно.

Аддукт с три(бисдиметиламино)фосфином был введен также во взаимодействие с сулемой, а с дифенилметилфосфином — с водным раствором бромистоводородной кислоты. В обоих случаях были получены соответствующие четвертичные фосфониевые соли с выходами 83 и 47,6%, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимали на спектрометре "UR-20", ЯМР спектры — на спектрометре "Perkin Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц (стандартом служил ТМС), спектры ЯМР³¹P — на спектрометре "Bruker-200-SV" с рабочей частотой 81,01 МГц (внешний стандарт 85% Н₃РО₄).

1. Взаимодействие трипропилфосфина с этоксиацетиленом. К 0,01 моля трипропилфосфина в 6 мл сухого растворителя в токе аргона прибавляли эквимольное количество этоксиацетилена. Наблюдалось саморазогревание и окрашивание реакционной смеси. На следующий день растворитель удаляли, непрореагировавший фосфин откачивали. Выходы аддуктов в ацетонитриле — 1,7 г, в гексане — 1,2 г, в эфире — 1,2 г, без растворителя — 1,1 г.

2. Взаимодействие аддукта с аллилбромидом. К 1,6 г (0,01 моля) трипропилфосфина в 6 мл сухого ацетонитрила в токе аргона по каплям прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилена. На следующий день к полученному аддукту после удаления непрореагировавших исходных соединений прибавляли 1,2 г (0,01 моля) аллилбромида. Растворитель отгоняли, остаток многократно промывали сухим эфиром, перекристаллизовывали (спирт, этилацетат) и высушивали в вакууме. Получили 1,6 г

(45,5%) трипропил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромид. Найдено, %: Br^- 22,48, $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{POBr}$. Вычислено, %: Br^- 22,79. В ИК спектре имеются поглощения при 1600, 1635, 3100 см^{-1} , характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса и аллильной группы. В спектре ЯМР ^{31}P наблюдается пик при + 24,9 м.д.

3. Взаимодействие аддукта трипропилфосфина и этоксиацетилен с водным раствором бромистоводородной кислоты. К 1,2 г (0,0075 моля) трипропилфосфина в токе аргона в 5 мл сухого ацетонитрила прикапывали 0,52 г (0,0075 моля) этоксиацетилен. На следующий день смесь разбавляли эфиром и прибавляли 2 мл 40% раствора бромистоводородной кислоты. Водный слой отделяли и экстрагировали хлороформом. Хлороформный слой высушивали над сернокислым магнием. После отгонки хлороформа остаток перекристаллизовывали (спирт, этилацетат) и высушивали в вакууме. Получили 1,2 г (70%) гидробромид трипропилфосфина, идентифицированного сравнением с известным образцом (ТСХ). Найдено, %: Br^- 32,40. $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{PBr}$. Вычислено, %: Br^- 33,19.

4. Взаимодействие аддукта трипропилфосфина и этоксиацетилен с метилбромидом. К 1,1 г (0,0068 моля) трипропилфосфина в токе аргона в 5 мл сухого ацетонитрила прибавляли 0,48 г (0,0068 моля) этоксиацетилен. На следующий день смесь разбавляли эфиром и прибавляли 0,95 г (0,01 моля) метилбромида. Ацетонитрил отгоняли, остаток промывали сухим эфиром и после перекристаллизации высушивали в вакууме. Получили 1,3 г (75%) трипропилметилфосфонийбромид. Найдено, %: Br^- 30,55. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{PBr}$. Вычислено, %: Br^- 31,37.

5. Взаимодействие дифенилметилфосфина с этоксиацетиленом. К 2 г (0,01 моля) дифенилметилфосфина в токе аргона прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилен. Наблюдалось саморазогревание и окрашивание реакционной смеси. После охлаждения реакционной смеси и удаления непрореагировавших исходных соединений снят ИК спектр полученного аддукта (1,5 л). В спектре имеются поглощения в областях 1590, 1610, 3040, 3080 см^{-1} .

6. Дифенилметил(1-этокси-1,4-пентадиенил)фосфонийбромид. К 2 г (0,01 моля) дифенилметилфосфина в токе аргона прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилен. На следующий день

после удаления непрореагировавших исходных соединений смесь разбавляли эфиром и прибавляли 1,2 г (0,01 моля) аллилбромид. Выпавший осадок промывали сухим эфиром и высушивали в вакууме. Получили 1,6 г (40,9%) дифенилметил(1-этоксиди-1,4-пентадиенил)фосфонийбромид. Найдено, %: Br^- 20,91. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{POBr}$. Вычислено, %: Br^- 20,46. ПМР спектр, δ , м.д.: 0,9 т (3Н, OCH_2CH_3 , OCH_2CH_3 , $J=9$ Гц), 1,6-1,9 м (2Н, $=\text{CHCH}_2-\text{CH}=\text{CH}$), 2,6 д (3Н, PClH_3 , $J_{\text{HP}}=13,0$ Гц), 3,2 кв. (2Н, OCH_2 , $J=9$ Гц), 4,0 д.д. (2Н, $\text{CH}_2=\text{CH}$, $J_{\text{Hнтраис}}=16$ Гц, $J_{\text{Hнцис}}=4$ Гц), 4,9-5,7 м (2Н, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}$), 7,2-7,8 м (10 Н, C_6H_5).

7. Взаимодействие аддукта дифенилметилфосфина и этоксиацетилен с водным раствором бромистоводородной кислоты. Опыт проводили аналогично 3. Из 1,5 г (0,0075 моля) дифенилметилфосфина, 0,5 г (0,0075 моля) этоксиацетилена и 2 мл водного раствора бромистоводородной кислоты получили 1 г (47,6%) гидробромид дифенилметилфосфина, идентифицированного сравнением с известным образцом (ТСХ). Найдено, %: Br^- 28,81. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{PBr}$. Вычислено, %: Br^- 28,47.

8. Взаимодействие три(бисдиметиламино)фосфина с этоксиацетиленом. К 1,6 г (0,01 моля) три(бисдиметиламино)фосфина в токе аргона по каплям прибавляли 0,7 г (0,01 моля) этоксиацетилена. Наблюдалось саморазогревание реакционной смеси и окрашивание. После охлаждения реакционной смеси и удаления непрореагировавших исходных соединений снят ИК спектр полученного аддукта. В нем имеются интенсивные полосы поглощений в области 1540 и 1615 см^{-1} .

9. Три(бисдиметиламино)-1-этоксиди-1,4-пентадиенилфосфонийбромид. Опыт проводили аналогично 6. Из 2 г (0,012 моля) три(бисдиметиламино)фосфина, 0,85 г (0,012 моля) этоксиацетилена и 1,5 г (0,012 моля) аллилбромид получили 2,3 г (72%) три(бисдиметиламино)-1-этоксиди-1,4-пентадиенилфосфонийбромид. Найдено, %: Br^- 22,43. $\text{C}_{13}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{POBr}$. Вычислено, %: Br^- 22,59. В ИК спектре имеются полосы поглощений при 1620-1640, 3080-3085 см^{-1} , характерные для α,β -непредельной связи фосфониевого комплекса и аллильной группы.

10. Три(бисдиметиламино)-1-этоксиди-2-хлормеркурвинилфосфонийхлорид. К аддукту, полученному из 1,1 г (0,0067 моля) три(бисдиметиламино)фосфина и 0,47 г (0,0067 моля) этоксиаце-

тилена в 5 мл метилового спирта, по каплям прибавляли 3,75 г (0,0138 моля) хлорной ртути в 20 мл абсолютного метилового спирта. Наблюдалось саморазогревание реакционной смеси. После охлаждения смеси до комнатной температуры образовавшийся осадок отделяли, тщательно промывали сухим эфиром и сушили в вакууме. Получили 2,8 г (83%) три(бисдиметиламино)-1-этокси-2-хлормеркурвинилфосфонийхлорида. Найдено, %: СГ 6,25. $C_{10}H_{24}N_3POCl_2Hg$. Вычислено, %: СГ 7,06. В ИК спектре обнаружены полосы поглощений, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса ($1590-1610\text{ см}^{-1}$) и С-О-С эфирной группировки ($1100, 1150\text{ см}^{-1}$).

Работа выполнена и финансирована государственными источниками Республики Армения в рамках научной темы шифром 96222.

ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ 1-ԵՌՔՍԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ՍՍԱՅՎԱԾ ՖՈՍՖՈՐԵՏԱԻՆՆԵՐԻ ՈՒՎԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Գ. Հ. ՄԻՆԱՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

^{31}P տվյալների և գոյություն ունեցող անալոգիաների հիման վրա տրիբուտիլֆոսֆինի և էթօքսիացետիլենի 1:1 և 1:2 ադուկտներին վերագրվել է ֆոսֆոբետաինային կառուցվածք, որտեղ բացասական լիցքը գտնվում է վինիլային խմբի β -ածխածնի կամ 1,3-բուտադիենիլենային խմբի δ -ածխածնի վրա: Ստացվել են էթօքսիացետիլենի ադուկտները տրիպրոպիլ-, տրի(բիսդիմեթիլամինալ)- և դիֆենիլմեթիլֆոսֆինների հետ: Ցույց է տրվել, որ նրանք ռեակցում են նուկլեոֆիլների հետ, ռեազենտի բնույթից կախված, առաջացնելով կամ նուկլեոֆիլ տեղակալման, կամ ֆրագմենտացիա-տեղակալման արգասիքներ:

THE INTERACTION OF SOME TERTIARY PHOSPHINES WITH ETHOXYACETYLENE AND THE STUDY OF THE REACTIONS OF OBTAINED PHOSPHOBETAINES

M. Zh. HOVAKIMIAN, G. H. MINASSIAN and M. H. INJIKIAN

The phosphobetaine structure with negative charge on the β -carbon atom of vinylic or δ -carbon atom of 1,3-butadienylic group has been prescribed for the 1:1 and 1:2 adducts of tributylphosphine with ethoxyacetylene on the basis of NMR ^{31}P data and existing analogies. The adduct of ethoxyacetylene with tripropyl-, tri(bisdimethylamino)- and diphenylmethylphosphines are obtained. It has been found that they react with nucleophiles dependently from substituent nature of reagent with formation of nucleophilic substitution or fragmentation-substitution products.

ЛИТЕРАТУРА

1. Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1979, т.32, №4, с.288.
2. Минасян Г.Г., Гаспарян Г.Ц., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Хачатрян Р.А. — Арм. хим. ж., 1992, т.45, №1-2, с.37.
3. Гаспарян Г.Ц., Минасян Г.Г., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1983, т.36, №7, с.456.
4. Гаспарян Г.Ц., Барсесян С.К., Овакимян М.Ж., Петровский П.В., Инджикян М.Г. — ЖОХ, 1986, т.56, вып.7, с.1658.
5. Минасян Г.Г., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1985, т.38, №3, с.204.
6. Гаспарян Г.Ц., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. — Арм. хим. ж., 1983, т.36, №3, с.195.
7. Guthrie R.D., Yenkin J.D. — Austr. J. Chem., 1982, v.35, p.767.