

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի րիմիական հանդես 50, №3-4, 1997 Химический журнал Армении

УДК 546.18 + 547.36

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕТИЧНЫХ ФОСФИНОВ
С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

Տ. Կ. ԲԱՐՏԵԳՅԱՆ, Գ. Ը. ԴԱՍՔԱՐՅԱՆ,
Մ. Զ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Դ. ԻՆԺՋԻԿՅԱՆ

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

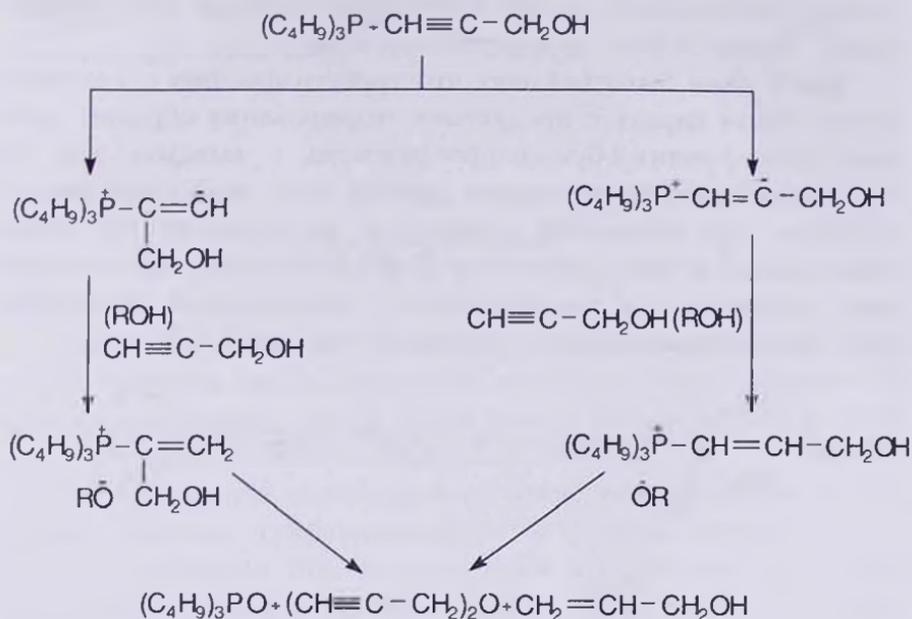
Поступило 11 IX 1996

Установлено, что проведение реакции между третичными фосфинами и β -ацетиленовыми спиртами в присутствии воды приводит к заметному повышению выходов продуктов восстановления — аллиловых спиртов. Эти данные хорошо согласуются с предложенным ранее химизмом реакции, включающим в себя промежуточное образование фосфобетаина. Найдено, что при взаимодействии 2-метил-3-бутин-2-ола с трибутилфосфином в присутствии воды наряду с продуктами восстановления образуется небольшое количество продукта аниотропной миграции — дибутил-1-бутил-3-метил-2-бутенилфосфиноксида. Обсуждается путь его образования. Те же продукты реакции, что из 2-метил-3-бутин-2-ола, получаются при взаимодействии трибутилфосфина с тетраметилбутиндиолом-1,4. На основании полученных данных сделан вывод о том, что взаимодействие трибутилфосфина с тетраметилбутиндиолом-1,4 протекает через промежуточное образование 2-метил-3-бутин-2-ола либо непосредственно из диола, либо в результате фрагментации продукта его взаимодействия с трибутилфосфином.

Библ. ссылок 3.

В предыдущих исследованиях нами было найдено, что пропаргиловые спирты могут быть селективно гидрированы до аллиловых с помощью третичных фосфинов. Реакция была детально изучена на примере пропаргилового спирта [1]. Было установлено, что в результате его нагревания с трибутилфосфи-

ном при 120°C образуются трибутилфосфиноксид, дипропаргиловый эфир и аллиловый спирт с выходами 65,13 и 65%, соответственно. Для образования этих продуктов была предложена схема, включающая образование двух изомерных β-фосфобетайнов, получающихся в результате атаки фосфина по терминальному или центральному ацетиленовому углеродному атому пропаргилового спирта согласно схеме:



Аналогичные результаты были получены при переходе к трифенилфосфину.

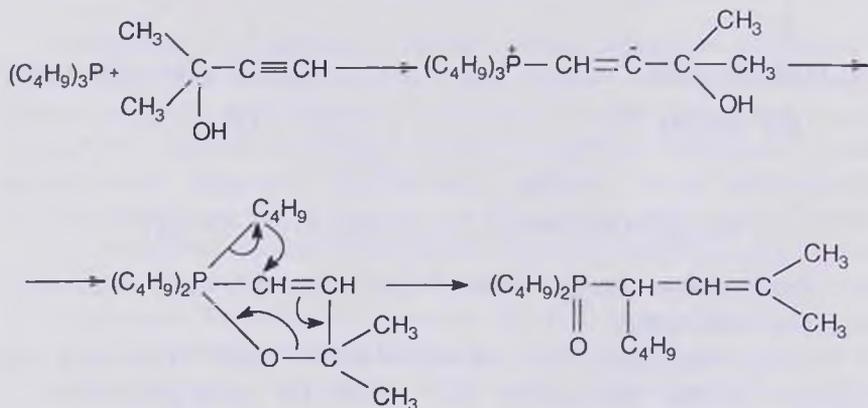
Из схемы видно, что для образования одной молекулы аллилового спирта требуются три молекулы пропаргилового, т.е. выход продукта гидрирования на взятое количество пропаргилового спирта составляет 22%.

Нам казалось возможным повысить выход аллилового спирта использованием в стадиях протонирования образующегося на первой стадии карбанионного центра и расщепления стороннего протонодонора, например, воды. И действительно, исследования показали, что при проведении реакции трибутилфосфина с пропаргиловым спиртом в присутствии воды выход аллилового спирта повышается примерно вдвое.

Примерно аналогичная картина наблюдалась в случае трифенилфосфина, с той разницей, что в качестве бесфосфорных продуктов восстановления в этом случае была выделена смесь аллилового спирта, диаллилового и аллилпропаргилового эфиров с общим выходом 44%. Примерно половина исходного фосфина без изменений вернулась обратно.

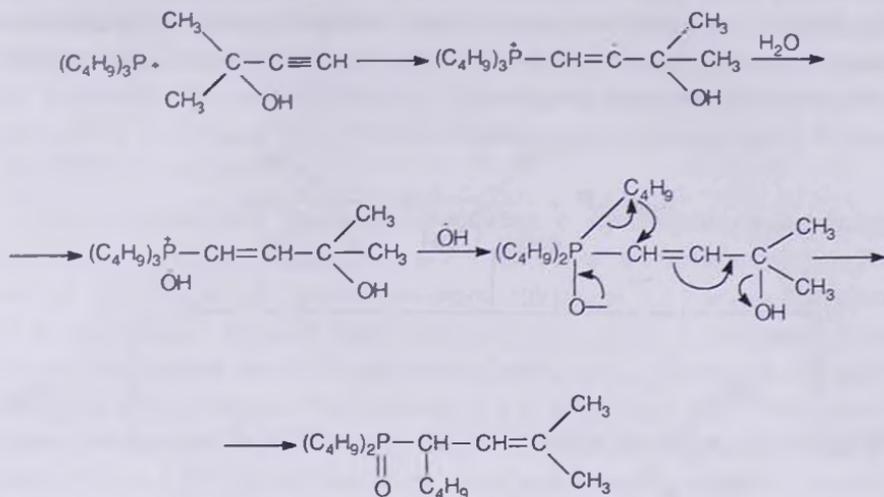
Значительное повышение выхода восстановленного спирта (~втрое) наблюдалось и при проведении реакции трибутилфосфина с бутин-2-олом-1 в присутствии воды.

Ранее нами было найдено, что трибутилфосфин с 2-метил-3-бутин-2-олом наряду с продуктами гидрирования образует дибутил(1-бутил-3-метил-2-бутенил)фосфиноксид с выходом 32%. На основании экспериментальных данных было высказано предположение, что последний образуется, по-видимому, по схеме, включающей в себя образование β -фосфобетаина, переанионизацию, циклизацию в оксафосфолен с последующей перегруппировкой, сопровождающейся бутильной миграцией [2,3].



В продолжение этих исследований нами показано, что при проведении этой реакции в присутствии воды образуются трибутилфосфиноксид (54%), смесь изомерных 2-метилбутен-3-ола-2 и 3-метилбутен-2-ола-1 (29,1%), ацетон (16,6%) и небольшое количество дибутил(1-бутил-3-метил-2-бутенил)фосфиноксида (3%). Поскольку реакцию трибутилфосфина и 2-метил-3-бутин-2-ола в воде трудно представить через оксафосфолен, можно предположить, что в этом случае, возможно, аниотропной бутильной миграции с одновременной анионизацией гидроксильной группы

подвергается промежуточно образующийся фосфониевый гидроксид.



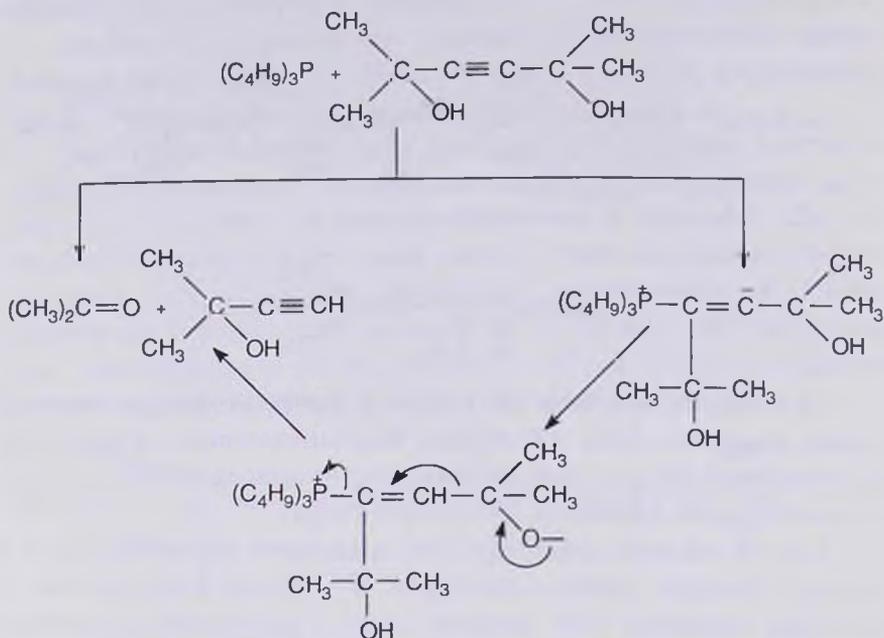
При нагревании того же спирта с трифенилфосфином была также получена смесь изомерных восстановленных спиртов как в отсутствие, так и в присутствии воды с выходами 18,1 и 19,2%, соответственно (считая на алиловый спирт).

Тот же продукт аниотропной алкильной миграции, что и в случае реакции трибутилфосфина и 2-метил-3-бутин-2-ола с выходом примерно 25%, получен нами в результате нагревания трибутилфосфина и тетраметилбутиндиола-1,4 в запаянной ампуле при 160°C. Одновременно выделены продукты восстановления — трибутилфосфиноксид (~42%), смесь 2-метилбутен-3-ола-2,3-метилбутен-2-ола-1 (25%) и ацетона (37%). На основании полученных данных можно предположить, что реакция протекает, по всей вероятности, через диметилэтинилкарбинол, получающийся либо непосредственно из диола, либо в результате фрагментации продукта его взаимодействия с трибутилфосфином по схеме, приведенной ниже.

Проведение той же реакции в присутствии воды привело к образованию продуктов гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола — трибутилфосфиноксида (52%), восстановленных изомерных спиртов (38,5%), ацетона (36,5%). Продукт перегруппировки не был обнаружен.

Таким образом, проведенные исследования показали, что выходы найденных нами ранее [1] продуктов восстановления

третичными фосфинами β-ацетиленовых спиртов, заметно увеличиваются проведением реакции в присутствии стороннего протодонора, в частности, воды. Полученные данные находятся в полном соответствии со схемой, предложенной ранее для получения восстановленных спиртов.



Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на хроматографе "Хром-4", длина колонки 1 м, наполнитель — карбовакс 20 М на инертоне АW, газ-носитель — гелий. ПМР спектры снимали на "Perkin-Elmer R-12В" с рабочей частотой 60 МГц. Масс-спектр снимали на приборе "МХ-1320" (с прямым вводом вещества, потенциал ионизации 70 эВ). ИК спектры снимали на спектрометре "UR-20".

Взаимодействие трибутилфосфина с пропаргиловым спиртом в присутствии воды. Смесь 8,7 г (0,043 моля) трибутилфосфина, 2,4 г (0,043 моля) пропаргилового спирта и 4 г воды кипятили при интенсивном перемешивании в токе аргона с обратным холодильником в течение 9 ч. Затем реакционную смесь экстраги-

ровали диэтиловым эфиром. Эфирный экстракт сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в н.у. получали 2,1 г широкой фракции, перегнавшейся при $50-100^\circ C$, представляющей собой, по данным ГЖХ, смесь 1,1 г (44,2%) аллилового и 0,3 г (11,6%) пропаргилового спиртов. После перегонки спиртов остаток перегоняли в вакууме и получали 7,6 г (81,4%) трибутилфосфиноксида с т.кип. $128-132^\circ C/1$ мм рт. ст.

Взаимодействие трифенилфосфина с пропаргиловым спиртом в присутствии воды. Смесь 7 г (0,027 моля) трифенилфосфина, 1,5 г (0,027 моля) пропаргилового спирта и 2,5 г воды нагревали в запаянной ампуле при температуре $120^\circ C$ в течение 24 ч. После вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в н.у. получали 0,84 г широкой фракции, перегнавшейся при $80-95^\circ C$, содержащей, по данным ГЖХ, ИК и ПМР спектров, 1 г смеси аллилового спирта, диаллилового и аллилпропаргилового эфиров. Остаток экстрагировали эфиром, сушили в вакууме остаток и получали 2,4 г (33,3%) трифенилфосфиноксида с т.пл. $154^\circ C$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Обработкой эфирных экстрактов выделяли 3,5 г (48,1%) трифенилфосфина с т.пл. $79^\circ C$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-бутинолом в присутствии воды. Смесь 4,9 г (0,024 моля) трибутилфосфина, 1,7 г (0,024 моля) 2-бутинола и 2,1 г воды нагревали в запаянной ампуле при температуре $120^\circ C$ в течение 16 ч. После вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в вакууме получали 1,1 г широкой фракции, перегнавшейся при $70-80^\circ C/60$ мм рт. ст., представляющей собой, по данным ГЖХ и ИК спектра, смесь 0,65 г (38,7%) 2-бутинола и 0,44 г (25%) 2-бутен-1-ола. После перегонки спиртов получали 1,6 г (29,1%) трибутилфосфиноксида с т.кип. $128-135^\circ C/1$ мм рт. ст. и 2 г (41,7%) трибутилфосфина с т.кип. $80-84^\circ C/1$ мм рт. ст.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом в присутствии воды. Смесь 4,9 г (0,024 моля) трибутилфосфина, 2 г (0,024 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола и 2,1 г воды нагревали в запаянной ампуле при температуре $120^\circ C$ в течение 13 ч. После

вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили $MgSO_4$ и перегоняли. Перегонкой в н.у. выделяли 0,23 г (16,6%) ацетона, идентифицированного по ГЖХ. Дальнейшей перегонкой в вакууме получали 2 г широкой фракции, перегнавшейся при $70-140^\circ C/10$ мм рт. ст. Из нее после обработки йодистым метилом выделяли 2 г (25%) йодметилата трибутилфосфина с т.пл. $134-136^\circ C$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Повторной перегонкой остатка получали 0,58 г (29,1%) смеси 3-метилбутен-2-ола-1 (I) и 2-метилбутен-3-ола-2 (II) в соотношении 1,5:1. ПМР спектр I (CD_3OD), δ , м.д.: 1,65 ш (6H, = CCN_3), 4,03 д (2H, CH_2O , $J=6,2$ Гц), 4,8 ш (1H, OH), 5,3 уш.т. (1H, = CH). ПМР спектр II, (CD_3OD), δ , м.д.: 1,37 с (6H, CH_3), 4,8-5,3 м (2H, = CH_2), 4,8 ш (1H, OH), 5,71 д.д. (1H, = CH , $J_{11}=10,5$, $J_{12}=18,0$ Гц). Получали также 2,8 г (54,2%) трибутилфосфиноксида с т.кип. $127-133^\circ C/1$ мм рт. ст. и 0,25 г (3,8%) дибутил (1-бутил-3-метил-2-бутенил)фосфиноксида с т.кип. $180-185^\circ C/1$ мм рт. ст., идентифицированного спектром ПМР сравнением с известным образцом [2].

Взаимодействие трифенилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом в присутствии воды. Смесь 7 г (0,026 моля) трифенилфосфина, 2,2 г (0,026 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола и 2,5 г воды нагревали в запаянной ампуле при температуре $120^\circ C$ в течение 24 ч. После вскрытия ампулы органический слой отделяли, сушили и перегоняли. Перегонкой в н.у. получали 1 г широкой фракции, перегнавшейся при $85-95^\circ C$, представляющей собой, по данным ПМР спектра, 0,4 г (19,2%) смеси 3-метилбутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 и 0,6 г (26,9%) исходного 2-метил-3-бутин-2-ола [2]. Остаток экстрагировали эфиром, сушили в вакууме и получали 1,4 г (19,2%) трифенилфосфиноксида с т.пл. $154^\circ C$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Обработкой эфирных экстрактов выделяли 3,5 г (50%) трифенилфосфина с т.пл. $79^\circ C$, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трифенилфосфина с 2-метил-3-бутин-2-олом. Смесь 10 г (0,038 моля) трифенилфосфина и 3,2 г (0,038 моля) 2-метил-3-бутин-2-ола нагревали в запаянной ампуле при температуре $140^\circ C$ в течение 24 ч. Перегонкой в вакууме выделяли 0,2 г (18,1%) смеси двух изомерных 3-метилбутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 и 1,1 г (34,2%) исходного 2-метил-3-бутин-2-ола согласно данным ПМР спектров [2]. Остаток экстраги-

ровали эфиром, сушили в вакууме и получали 2,6 г (23,7%) трифенилфосфиноксида с т.пл. 154°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Обработкой эфирных экстрактов выделяли 6,9 г (68,4%) трифенилфосфина с т.пл. 79°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2,5-диметил-3-гексиндиолом-2,5. Смесь 4,8 г (0,024 моля) трибутилфосфина и 3,4 г (0,024 моля) 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5 нагревали в запаянной ампуле при температуре 160°C в течение 8 ч. Перегонкой в вакууме получали 0,2 г (24,9%) смеси 3-метил-бутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 в соотношении 1,5:1 по данным ПМР спектра [2] и 2,2 г (41,7%) трибутилфосфиноксида с т.кип. 127-133°C/1 мм рт. ст. Получали также 0,5 г (37,5%) ацетона (по ГЖХ) и 1,7 г (25%) дибугил-(1-бутил-3-метилбутен-2-ил)фосфиноксида с т.кип. 170-180°C/1 мм рт. ст. Масс-спектр (М+Н) 286. Обратнo выделяли 0,6 г (12,5%) трибутилфосфина в виде йодметилата с т.пл. 134-136°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2,5-диметил-3-гексиндиолом-2,5 в присутствии воды. Смесь 10,5 г (0,052 моля) трибутилфосфина, 7,5 г (0,052 моля) 2,5-диметил-3-гексиндиола-2,5 и 4,7 г воды нагревали в запаянной ампуле при температуре 140°C в течение 16 ч. Перегонкой в вакууме получали 1,7 г (38,5%) смеси 3-метилбутен-2-ола-1 и 2-метилбутен-3-ола-2 по данным ПМР спектра [2] и 5,9 г (51,9%) трибутилфосфиноксида с т.кип. 127-133°C/1 мм рт. ст. Получали также 1,1 г (36,5%) ацетона (по ГЖХ). Обратнo выделяли 1,5 г (34,6%) 2-метил-3-бутин-2-ола по ПМР и 2,8 г (26,9%) трибутилфосфина в виде йодметилата с т.пл. 134-136°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

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

ԵՐՐՈՐԳԱՅԻՆ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՓՈՍԽԱԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՅՏԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՍՊԻՐՏՆԵՐԻ ՀԵՏ ՋՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Կ. ԲԱՍՏԵԼՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ երրորդային ֆոսֆինների և β -ացետիլենային սպիրտների ռեակցիայի իրականացումը ջրի ներկայությամբ հանգեցնում է վերականգնման արգասիքների՝ ալիլային սպիրտների ելքերի զգալի ռսրձրացմանը: Նշված արդյունքները խոսում են ի օգուտ նախկինում մեր կողմից առաջարկված ռեակցիայի սխեմայի, համաձայն որի տեղի է ունենում ֆոսֆորեստաինի միջանկյալ առաջացում: Յուրյց է տրված, որ ջրի ներկայությամբ 2-մեթիլ-3-բուտին-2-ոլի և տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդեցության արդյունքում վերականգնման արգասիքների հետ մեկտեղ ցածր ելքով առաջանում է նաև բուտիլային խմբի անիոտրոպ միգրացիայի արգասիք հանդիսացող դիբուտիլ-(1-բուտիլ-3-մեթիլ-2-բուտենիլ) ֆոսֆինօբալդ: Բննարկվում է նրա ստացման հնարավոր սխեման: Տրիբուտիլֆոսֆինի և տետրամեթիլբուտինդիոլ-1,4-ի ռեակցիայի արդյունքում առաջանում են նույն արգասիքները, ինչ որ ստացվում են տրիբուտիլֆոսֆինի և 2-մեթիլ-3-բուտին-2-ոլի փոխազդման ժամանակ: Ստացված արդյունքները հանգեցնում են այն հզրակացություն, որ տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդումը տետրամեթիլբուտինդիոլ-1,4-ի հետ ընթանում է միջանկյալ 2-մեթիլ-3-բուտին-2-ոլի առաջացմամբ կամ անմիջականորեն դիոլից, կամ վերջինիս և տրիբուտիլֆոսֆինի փոխազդման արգասիքի արոճման շնորհիվ:

THE REACTION OF TERTIARY PHOSPHINES WITH ACETYLENIC ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF WATER

S. K. BARSEGIAN, G. Ts. GASPARIAN, M. J. HOVAKIMIAN and M. H. INJIKIAN

It has been established that the reaction of tertiary phosphines with β -acetylenic alcohols in the presence of water leads to the hydrogenation products – allylic alcohols with considerably higher yields than in the case of its absence. These data are in the accordance with the scheme of the reaction prior proposed by us. It has been found that in the case of 2-methyl-3-butyne-2-ol together with the hydrogenation products the small amounts of the product of anionotropic migration of butyl group are formed. The mechanism of this reaction is discussed. The reaction of tributylphosphine with tetramethylbutynediol-1,4 has been studied as well. It is supposed that this reaction proceeds through intermediate 2-methyl-3-butyne-2-ol which is formed either immediately from the diol or as a result of decomposition of the product of its reaction with tributylphosphine.

ЛИТЕРАТУРА

1. Գասպարյան Գ.Շ., Կինոյան Փ.Շ., Օվակիմյան Մ.Ջ., Ինճիկյան Մ.Գ. – Արմ. քիմ. յ., 1984, Խ.37, №12, Կ.763.
2. Գասպարյան Գ.Շ., Մինասյան Գ.Գ., Օվակիմյան Մ.Ջ., Փանոսյան Գ.Ա., Ինճիկյան Մ.Գ. – Արմ. քիմ. յ., 1986, Խ.39, №7, Կ.445.
3. Գասպարյան Գ.Շ., Փետրովսկի Ս.Վ., Փանոսյան Գ.Ա., Օվակիմյան Մ.Ջ., Ինճիկյան Մ.Գ. – ԶՕԽ, 1987, Խ.57, Կ.Յ, Կ.1914.