

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ
ФОСФИНОКСИДОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. А. ЗАЛИНЯН, С. А. ОВСЕПЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 11 X 1998

Найдены оптимальные условия получения ненасыщенных третичных фосфинооксидов в условиях межфазного катализа. Установлено, что природа основания оказывает существенное влияние на строение полученных продуктов. Разработаны эффективные методы синтеза третичных фосфинооксидов с пропен-1-ильной, пропен-2-ильной, бутин-2-ильной, пропадиен-1,2-ильной, пропин-1-ильной группами. Показана большая склонность к изомеризации дифенилпропин-2-илфосфинооксида по сравнению с диэтильным аналогом. Установлена предпочтительность применения в синтезе ненасыщенных третичных фосфинооксидов метода межфазного катализа по сравнению с суперосновной средой.

Табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Ранее нами было кратко сообщено о синтезе в условиях межфазного катализа из вторичных фосфинооксидов дифенил(диэтил)пропен-2-ил-, дифенил(3-хлорбутен-2-ил)- и дифенил(3-метилбутен-2-ил)фосфинооксидов с применением в качестве катализатора катамина АБ [1].

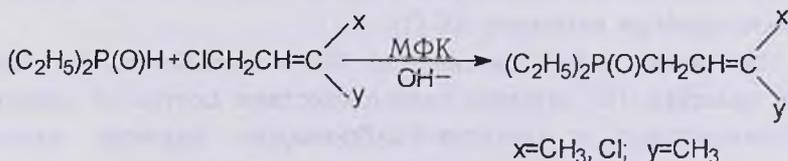
Настоящая работа посвящена более детальному изучению этой реакции. На примере взаимодействия диэтил- и дифенилфосфинооксидов с пропен-2-илбромидом изучено влияние природы катализатора, основания и растворителя, количества катализатора, соотношения реагентов, а также температуры реакционной среды на выходы конечных продуктов. Контроль

проводился с помощью ГЖХ и ТСХ реакционной смеси. Из использованных катализаторов — катамина АБ, тетрабутилфосфонийбромид, тетрабутиламмонийбромид (ТБАБ), триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБА), Aliquat-336 — наилучшим оказался катамин АБ в количестве 2 г на 0,1 моля фосфиноксида. Большие количества катализатора, как и увеличение количества щелочи, к существенным изменениям не привели. Из использованных растворителей (бензол, эфир, ТГФ, петролейный эфир, гексан) наилучшие выходы получены в бензоле. Оптимальными температурами оказались при применении едкого кали 20-25, поташа — 73-75°C.

Оказалось, что природа основания оказывает существенное влияние не только на выходы получающихся продуктов, но и на их строение. Так, при применении едкого кали в указанных оптимальных условиях в качестве единственных продуктов взаимодействия дифенил- и диэтилфосфиноксидов с 1-бромпропен-2 были выделены дифенил- и диэтилпропен-1-илфосфиноксиды с выходами 95 и 93%, соответственно. Замена в описанной реакции едкого кали на более мягкое основание — поташ, полностью предотвращает прототропную изомеризацию, приводя к соответствующим пропен-2-илфосфиноксидам с выходами выше 90%.

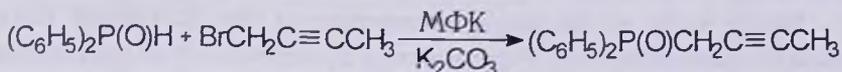


Гладкое протекание алкилирования диэтилфосфиноксида наблюдалось и при использовании в качестве галогенидов в найденных выше оптимальных условиях 3-метилбутен-2-ил- и 3-хлорбутен-2-илхлоридов.

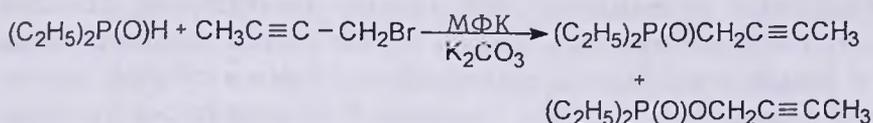


Установлено, что и в случае бутин-2-илбромиды замена едкого кали поташем полностью предотвращает прототропную

изомеризацию, приводя к исключительному образованию дифенилбутин-2-илфосфиноксида из дифенилфосфиноксида с выходом 91%.



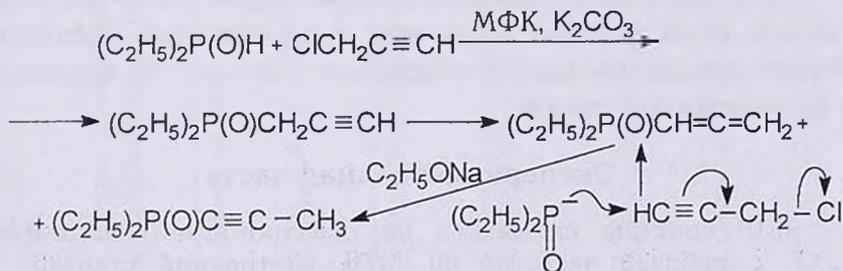
Аналогично при переходе к диэтилфосфиноксиду в качестве единственного третичного фосфиноксида было получено соединение с β,γ -тройной связью — диэтилбутин-2-илфосфиноксид. Однако реакция осложнилась одновременным окислительно-восстановительным процессом с образованием бутин-2-илового эфира диэтилфосфиновой кислоты (29%) [2]. Перегонкой смеси был выделен чистый оксид с выходом 51%.



В отличие от сказанного, взаимодействие диэтилфосфиноксида с 1-хлорпропином-2 в присутствии поташа в вышеописанных условиях привело к образованию смеси диэтилпропадиенилфосфиноксида и диэтилпропин-1-илфосфиноксида с общим выходом 89% в соотношении 4:1 (по ПМР).

Первый продукт получается, по всей вероятности, в результате прототропной изомеризации первоначального продукта реакции — соединения с пропин-2-ильной группой, второй — в результате двойной прототропной изомеризации. Не исключена и возможность образования диэтилпропадиенилфосфиноксида в результате реакции с переносом реакционного центра.

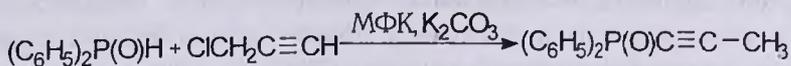
Полученную смесь изомеров при добавлении нескольких капель спиртового раствора этилата натрия удается полностью перевести в соединение с α -ацетиленовой связью.



При проведении той же реакции при более низкой температуре (50°) был выделен исключительно диэтилпропадиенилфосфиноксид с выходом 60%.

Ранее нами на примере четвертичных фосфониевых солей было установлено, что Р-фенильные производные изомеризуются легче Р-алкильных [4].

В соответствии с этим найдено, что в отличие от диэтильного аналога дифенилфосфиноксид образует с 1-хлорпропином-2 в тех же условиях чистый дифенилпропин-1-илфосфиноксид.



Различная склонность к изомеризации Р-фенильных и Р-алкильных производных обусловлена, по-видимому, большей легкостью протекания в первом случае второй стадии реакции — стадии перемещения электронного облака в сторону, противоположную от фосфора, вызванной большими электродонорными свойствами фенильной группы.

Следует отметить, что в литературе, кроме метода межфазного катализа, описан еще один удобный метод синтеза третичных фосфиноксидов, основанный на проведении реакции в суперосновной среде, также исключая применение щелочных металлов и абсолютных растворителей. Ненасыщенные галогениды авторами не использовались [3].

Как показали наши исследования, попытка осуществить реакцию бромистого аллила с дифенилфосфиноксидом в суперосновной среде привела к смеси изомерных фосфиноксидов с α, β - и β, γ -непредельными группами. В результате взаимодействия того же оксида с бутин-2-илбромидом была получена смесь трех изомерных фосфиноксидов с α -ацетиленовой, алленовой и сопряженной диеновой группировками.

На основании приведенных данных можно заключить, что в синтезе ненасыщенных третичных фосфиноксидов предпочтительно применение метода межфазного катализа по сравнению с суперосновной средой.

Экспериментальная часть

ЯМР спектры снимались на спектрометре "Perkin-Elmer 1213" с рабочей частотой 60 МГц, внутренний стандарт — $Si(CH_3)_4$. ИК спектры — на спектрометре "Specord-75".

Синтез третичных фосфиноксидов в условиях МФК под действием КОН (1,3) или K_2CO_3 (2,4,5-11) с использованием $CH_2=CH-CH_2Br$ (1-4); $SiCH_2CH=C(CH_3)CH_3$ (5); $SiCH_2CH=C(Cl)CH_3$ (6); $SiCH_2C\equiv CCH_3$ (7,8); $SiCH_2C\equiv CH$ (9,10); $SiCH_2CH=CH_2$ (11)

Продукт реакции	Выход, %	Т.пл., °С Т.кип., мм	ИК спектр, ν , cm^{-1}	Спектр ЯМР 1H , δ , м.д., J, Γ	Литература
$(C_6H_5)_2P(O)CH=CHCH_3$	93	119-120	1630 (дв.св.) 1595, 3055(C_6H_5) 1175(P=O)	2,03 (м, 3H, CH_3), 6,10 (м, 1H, =CH, $J_{H,H} = 13$, $J_{P,H} = 27$), 6,82 (м, 1H, CH=CP, $J_{H,H} = 13$, $J_{P,H} = 40$), 7,71 (м, 10H, C_6H_5)	5
$(C_6H_5)_2P(O)CH_2CH=CH_2$	89	99-100	1640 (дв.св.) 3040(=CH ₂), 1580, 3085(C_6H_5), 1165(P=O)	3,09 (д.д., 2H, $PC_6H_5CH_2=$, $2J_{P,H} = 40$, $J_{H,H} = 6,6$), 4,75-6,0 (м, 3H, $CH=CH_2$), 7,15-7,9 (м, 10H, C_6H_5)	
$(C_2H_5)_2P(O)CH=CHCH_3$	93	39-40 113-114/8	1630 (дв.св.) 1150(P=O)	0,8-2,0(м, 10H, PC_2H_5), 1,68(д.д.д., 3H, =CH CH_3 , $J_{H,H} = 6,0$; 5,2; $J_{P,H} = 1,3$), 5,72(д.д.к., 1H, $POCH=$, $2J_{P,H} = 25,3$, $J_{H,H} = 16,7$), 6,46 (д.д.к., 1H, =CH CH_3 , $3J_{P,H} = 17,2$, $J_{H,H} = 6,0$)	
$(C_2H_5)_2P(O)CH_2CH=CH_2$	91,8	77-78/1	1640(дв.св.), 1160(P=O), 3080(=CH ₂)	5,87 (д.д.т.д., =CH, $J_{транс} = 18,0$, $J_{вин} = 9,3$, $J_{H,H} = 7,2$, $J_{P,H} = 4,0$), 5,05-5,45 (м, =CH), 2,58(д.д.т., $PC_2H_5J_{P,H} = 16,0$), 0,83-2,0(м, $PC_2H_5CH_2$)	7
$(C_2H_5)_2P(O)CH_2CH=C(CH_3)_2$	78	108/109/1	1645 (дв.св.), 1170 (P=O)	5,22 (уш.кв., =CH, $J_{P,H} = 8,0$), 2,45 (д.д., PC_2H_5 , $J_{P,H} = 16,0$), 0,8-2,0 (м, $PC_2H_5CH_2$) и [=C(CH_3) ₂]	
$(C_2H_5)_2P(O)CH_2CH=C(CH_3)Cl$	71	124-125/1	1660 (дв.св.), 1170 (P=O), 825 (C-Cl)	0,8-2,0 (м, $PC_2H_5CH_2$), 2,18 (д.к., =C CH_3 , $J_{P,H} = 3,8$, $J_{H,H} = 1,1$), 2,6 (д.д.к., $PC_2H_5C=$, $J_{P,H} = 14,0$, $J_{H,H} = 8,0$), 5,6 (м, =CH, $J_{P,H} = 5,5$)	

Продолжение таблицы

Продукт реакции	Выход, %	Т.пл., °С Т.кип., мм	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., J, Гц	Литература
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	91,3	—	2225(тр.св.), 1595,3055(C_6H_5), 11,75(P=O)	3,05 (д.к., $\text{PCH}_2\text{C} \equiv \text{C}$; $J_{\text{P,H}} = 16,3$, $J_{\text{H,H}} = 2,7$), 1,67 (д.т., $\equiv \text{CCH}_3$; $J_{\text{P,H}} = 5,6$, $J_{\text{H,H}} = 7,7$)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$ + $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{OCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	88,6	86-105/1	2230,2240(тр.св.), 1205(P=O), 1180(POC)	0,75-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3 и 3H, $\equiv \text{CCH}_3$), 2,55 (д.к., 2H, PCH_2 , $J_{\text{P,H}} = 17,0$, $J_{\text{H,H}} = 2,6$), 4,75 (д.к., 2H, POCH_2 , $J_{\text{P,H}} = 10,0$, $J_{\text{H,H}} = 3,3$)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	51,4	100-101/1	2230(тр.св.), 1210(P=O), 1180(POC)	0,75-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3 и 3H, $\equiv \text{CCH}_3$), 2,55 (д.к., 2H, PCH_2 , $J_{\text{P,H}} = 17,0$, $J_{\text{H,H}} = 2,6$)	
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	78	97-98	2190(тр.св.), 1595(C_6H_5)	2,0 (д, CH_3 , $J_{\text{P,H}} = 4,0$), 7,2-7,9 (м, 10H, C_6H_5)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{C} \equiv \text{CCH}_3$	78	97-98/1	2205(тр.св.), 1205(P=O), 1170(P-O-C)	2,1 (д., CH_3 , $J_{\text{P,H}} = 3,3$), 0,8-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3)	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{CH} = \text{C} = \text{CH}_2$	60	100/1	3030(=CH), 1920(C=C=C), 1165(P=O)	0,8-2,0 (м, 10H, PCH_2CH_3), 5,05 (м, = CH_2 , $J_{\text{P,H}} = 10,0$), 5,62 (м, =CH, $J_{\text{H,H}} = 2,7$, $J_{\text{P,H}} = 6,7$)	

Синтез ненасыщенных третичных фосфиноксидов в условиях межфазного катализа (стандартная методика):

а) в присутствии поташа. Смесь 0,1 моля поташа, 0,0025 моля безводного катамина АБ и 0,01 моля свежеперегнанного галогенида перемешивают в бензоле. Затем в течение 40 мин при 73-75° добавляют 0,01 моля фосфиноксида. Перемешивание и нагревание продолжают еще 20 мин и после охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры растворитель и избыток галогенида удаляют в вакууме, остаток экстрагируют эфиром, сушат, затем перегоняют или перекристаллизовывают из спирта.

б) в присутствии едкого кали. К интенсивно перемешиваемой смеси 0,04 моля технического едкого кали, 0,00125 моля безводного катамина АБ в бензоле добавляют 0,024 моля свежеперегнанного галогенида и при комнатной температуре в течение 1 ч прикапывают 0,02 моля фосфиноксида в бензоле. Перемешивание продолжают еще 20-40 мин, растворитель и избыток галогенида удаляют в вакууме. Остаток промывают петролейным эфиром и перекристаллизовывают из этанола или перегоняют.

Выходы и физико-химические константы полученных продуктов приведены в таблице.

ԽԻՋՖԱԶ ԿԱՏԱԼԻԶԸ ԶՀԱԳԵՅՎԱԾ ՖՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Ա. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Ս. Ա. ՀՈՎՍԵՓՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Գտնված են միջֆազ կատալիզի պայմաններում չհագեցած երրորդային ֆոսֆինօքսիդների ստացման լավագույն պայմանները: Ցույց է տրված, որ հիմքի բնույթը էական ազդեցություն ունի ստացված արգասիքների կառուցվածքի վրա: Մշակվել են պրոպեն-1-ի, պրոպեն-2-ի, պրոպադիեն-1,2-ի, պրոպին-1-ի խմբեր պարունակող երրորդային ֆոսֆինօքսիդների ստացման էֆեկտիվ եղանակներ: Ցույց է տրված դիֆենիլպրոպին-2-ի-ֆոսֆինօքսիդի բարձր հակվածությունը դևալի իզոմերում, համեմատած դիէթիլ նմանակի հետ: Հաստատված է չհագեցած երրորդային ֆոսֆինօքսիդների սինթեզում միջֆազ կատալիզի եղանակի նախընտրելիությունը, համեմատած գերհիմնային միջավայրի կիրառության հետ:

INTERPHASE CATALYSIS IN SYNTHESIS OF UNSATURATED PHOSPHINE OXIDES

R. H. KHACHATRYAN, S. A. ZALINYAN, S. A. HOVSEPYAN and M. H. INJIKYAN

The optimal conditions of preparation of unsaturated tertiary phosphines by interphase catalysis have been found. It has been established that nature of the base has influence on structure of the products obtained. The effective methods of

synthesis of the tertiary phosphine oxides with propene-1-yl, propene-2-yl, -substituted propene-2-yl, propadiene-1,2-yl, propyne-1-yl and butyne-2-yl groups have been worked out. The higher ability for isomerization of diphenylpropyne-2-yl-phosphine oxide as compared with the diethyl analogue is shown. It has been established that the method of interphase catalysis for synthesis of unsaturated tertiary phosphine oxides is more preferable than superbasic medium.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Р.А., Лулукян Р.К., Овсепян С.А., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1985, т.38, №6, с.377.
- [2] *Хачатрян Р.А., Овсепян С.А., Паносян Г.А., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1991, т.44, №1, с.49.
- [3] *Цветков Е.Н., Малахова И.Г., Кабачник М.И.* // А.с. 784288 (СССР). Б.И., 1982, вып.43.
- [4] *Овакимян М.Ж., Хачатрян Р.А., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №7, с.593.
- [5] *Yuapiao X., Jiazhi X., Huiju G.* // Synthesis, 1986, №8, p.691.
- [6] *Игнатъев В.М., Тимофеева Т.Н., Ионин Б.И., Петров А.А.* // ЖОХ, 1969, т.39, вып.11, с.2439.
- [7] *Пудовик А.Н., Аладжева И.М., Спирина Л.В.* // ЖОХ, 1967, т.37, вып.3, с.700.