

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЕКСАМЕТИЛТРИАМИДОФОСФИТА
И ТРИБУТИЛФОСФИНА С ПРОПАРГИЛГАЛОГЕНИДАМИ
И 2,3-ДИХЛОРБУТАДИЕНОМ-1,3

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

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

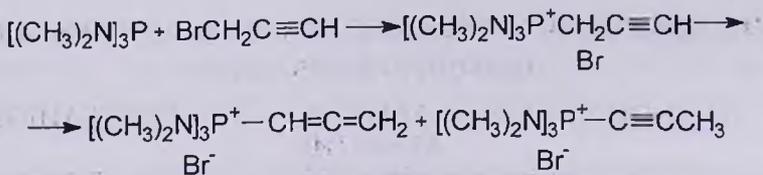
Поступило 25 XII 1997

Установлено, что реакция гексаметилтриамидофосфита с пропаргилбромидом сопровождается прототропной изомеризацией, приводя к образованию смеси четвертичных фосфониевых солей с алленовой и α -ацетиленовой группами. Взаимодействием трибутилфосфина и гексаметилтриамидофосфита с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 получены 1,4-дифосфониевые соли с бутин-2-иленовым общим радикалом. Предложен механизм реакции, включающий двойное аномальное нуклеофильное замещение.

Библ. ссылок 6.

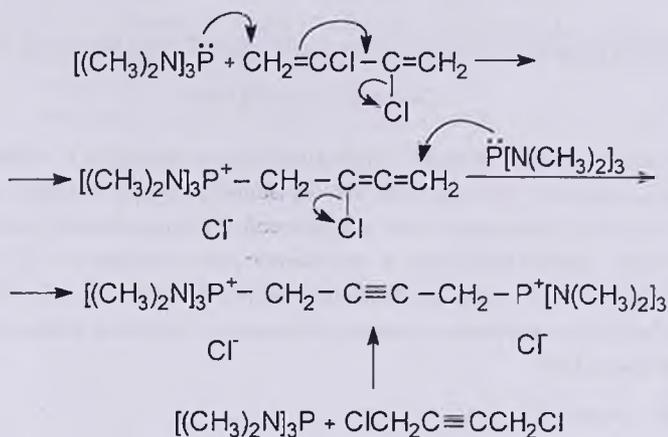
В предыдущих сообщениях нами было изучено взаимодействие третичных фосфинов с пропаргилгалогенидами, приводящее к соответствующим четвертичным солям фосфония. В большинстве случаев реакция сопровождалась прототропной изомеризацией [1,2].

В продолжение этих исследований в настоящей работе установлено, что гексаметилтриамидофосфит образует с пропаргилбромидом смесь изомерных соединений с алленовой и α -ацетиленовой группировками, обязанных своим происхождением одинарной и двойной изомеризации первоначального продукта реакции. Не исключена и возможность протекания реакции с переносом реакционного центра.



Попытка перевода полученной смеси в чистое соединение с α -ацетиленовой группировкой длительным нагреванием в различных растворителях не увенчалась успехом.

Осуществлено также взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с 1,4-дихлорбутином-2 и 2,3-дихлорбутадиеном-1,3, приведшее в обоих случаях к 1,4-дифосфониевой соли с бутин-2-иленовым общим радикалом. Последняя из 2,3-дихлорбутадиена-1,3 образовалась, по всей вероятности, по схеме двойного аномального нуклеофильного замещения.

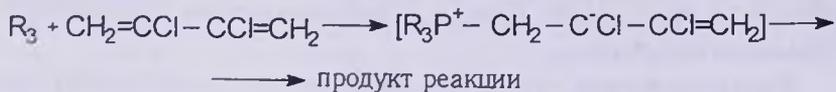


В пользу предложенной схемы свидетельствуют данные ИК спектра, указывающие на образование в ходе реакции алленового соединения, исчезающего к концу опыта.

Образование продукта двойного аномального нуклеофильного замещения имело место и при взаимодействии 2,3-дихлорбутадиена-1,3 в реакциях со вторичными фосфинами и дифенилфосфиноксидом в условиях межфазного катализа [3].

Нам не удалось вовлечь в реакцию с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3 триалкилфосфиты и трифенилфосфин, по-видимому, из-за значительно меньшей их нуклеофильности. Не увенчались успехом и попытки осуществить взаимодействие названного хлордиена с триметиламином. Специально поставленным опы-

том по взаимодействию эквимольной смеси триметиламина, трибутилфосфина и бромистого аллила в спиртовом растворе, приведшему исключительно к образованию аммониевой соли, установлено, что триметиламин нуклеофильнее трибутилфосфина. Для объяснения полученных данных, по-видимому, можно предположить, что реакциям с фосфорными нуклеофилами способствует промежуточное образование сравнительно устойчивых фосфобетаинов.



Данные об относительной устойчивости β-фосфобетаинов были опубликованы нами ранее [4-6].

Экспериментальная часть

ЯМР спектры снимались на спектрометре "Perkin-Elmer-1213" с рабочей частотой 60 МГц, ИК спектры — на спектрометре "Specord-75".

Взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с пропаргилбромидом. К 3,7 г (0,031 моля) пропаргилбромид в токе азота прибавили раствор 3,26 г (0,02 моля) гексаметилтриамидофосфита в 10 мл абс. эфира. На следующий день выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром, высушили в вакууме. получили 4,4 г (78%) смеси четвертичных фосфониевых солей. Найдено, %: Br 29,19. C₉H₂₁BrN₃P. Вычислено, %: Br 28,32. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1940 (CH=C=CH₂), 2120 (α, β-C≡C).

Взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с 2,3-дихлорбутадиеном-1,3. К раствору 12,3 г (0,076 моля) гексаметилтриамидофосфита в 20 мл сухого эфира прикапали 4,7 г (0,038 моля) 2,3-дихлорбутадиена-1,3 в 20 мл сухого эфира. На следующий день отогнали растворитель, остаток промыли сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 14,9 г (87,6%) 1,4-бис(гексаметилтриамидофосфит)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: C 41,69; H 9,80; N 18,71; Cl 15,58. C₁₆H₄₀C₁₂N₆P₂. Вычислено, %: C 42,76; H 8,97; N 18,70; Cl 15,78. Спектр ПМР, δ, м.д.: 2,2-3,8 м (18H, NCH₃; 4H, PCH₂).

Взаимодействие гексаметилтриамидофосфита с 1,4-дихлорбутином-2. К раствору 1,63 г (0,01 моля) гексаметилтриамидофосфита в 10 мл сухого эфира прикапали 0,615 г (0,005 моля) 1,4-дихлорбутина-2 в 10 мл сухого эфира. На следующий день отогнали растворитель, остаток промыли сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 1,64 г (72,4%) 1,4-бис(гексаметилтриамидофосфит)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: С 42,33; Н 8,25; N 18,8; Cl 16,05. $C_{16}H_{40}Cl_2N_6P_2$. Вычислено, %: С 42,76; Н 8,97; N 18,70; Cl 15,78. Спектр ПМР аналогичен полученному в предыдущем опыте.

Взаимодействие трибутилфосфина с 2,3-дихлорбутадие-ном-1,3. Раствор 3,4 г (0,0168 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,0084 моля) 2,3-дихлорбутадие-на-1,3 в 80 мл абс. этанола оставили на 20 сут. Растворитель отогнали, остаток промыли сухим эфиром, высушили в вакууме. Получили 4,2 г (92,6%) 1,4-бис(трибутилфосфоний)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: С 64,11; Н 10,95; P 11,76; Cl 12,97. $C_{28}H_{58}Cl_2P_2$. Вычислено, %: С 63,74; Н 11,08; P 11,74; Cl 13,44. Rf 0,84 (уксусная кислота:пропанол:вода — 2:1:1). Спектр ЯМР ^{31}P (СДCl₃, δ, м.д.): +28.

Взаимодействие трибутилфосфина с 1,4-дихлорбутином-2. Раствор 1,2 г (0,0059 моля) трибутилфосфина и 0,4 г (0,0032 моля) 1,4-дихлорбутина-2 в 20 мл абс. этанола оставили на 15 сут. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 1,5 г (95,5%) 1,4-бис(трибутилфосфоний)бутин-2-дихлорида. Найдено, %: С 64,00; Н 11,15; P 11,97; Cl 13,46. Rf 0,84 (уксусная кислота:пропанол:вода — 2:1:1). Спектр ЯМР ^{31}P (СДCl₃, δ, м.д.): +28.

ՀԵՔՍԱՄԵԹԻԼՏՐԻԱՄԻԴՈՖՈՍԻՏԻ ԵՎ ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՐՈՊԱՐԳԻԼՀԱԼՈՎԵՆԻՂՆԵՐԻ ԵՎ 2,3-ՂԻՔԼՈՐԲՈՒՏԱՂԻԵՆ-1,3-Ի ՀԵՏ

Ս. Ա. ԶԱԽԻՆՅԱՆ, Ռ. Հ. ԽԱԶԱՐՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ հեքսամեթիլտրիամիդոֆոսֆիտի ռեակցիան պրոպարգիլ-բրոմիդի հետ ուղեկցվում է պրոտոսարոպ իզոմերումով, բերելով ացետիլենային և ալենային խմբեր պարունակող չորրորդային ֆոսֆոնիլումային աղերի խառնուրդի: Տրիբուտիլֆոսֆինի և հեքսամեթիլտրիամիդոֆոսֆիտի փոխազդեցությամբ 2,3-դիքլորբուտադիեն-1,3-ի հետ ստացված են ընդհանուր բուտին-2-իլենային խումբ պարունակող 1,5-դիֆոսֆոնիլումային աղեր: Առաջարկվել է ռեակցիայի մեխանիզմ, որն իր մեջ ներառում է կրկնակի անոմալ նուկլեոֆիլ տեղակալում:

THE INTERACTION OF HEXAMETHYLTRIAMIDEPHOSPHITE
AND TRIBUTYLPHOSPHINE WITH PROPARGYLIC HALIDES
AND 2,3-DICHLORO-1,3-BUTADIENE

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

It has been established that the reaction of hexamethyltriamidephosphite with propargyl bromide is accompanied by prototropic isomerization resulting in the formation of the mixture of quaternary phosphonium salts with allenic and α -acetylenic groups. The interaction of tributylphosphine and hexamethyltriamidephosphite leads to 1,4-diphosphonium salts containing butyne-2-ynenic common group. It is proposed that the reaction proceeds through double anomalous nucleophilic substitution.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хачатрян Р.А., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1974, т.27, №8, с.682.
- [2] Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Киноян Ф.С., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1987, т.40, №11, с.696.
- [3] Хачатрян Р.А., Саядян С.В., Григорян Н.Ю., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 1988, т.58, №11, с.2471.
- [4] Гаспарян Г.Ц., Барсебян С.К., Овакимян М.Ж., Петровский П.В., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 1986, т.56, №7, с.1658.
- [5] Гаспарян Г.Ц., Минасян Г.Г., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1983, т.36, №7, с.456.
- [6] Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1979, т.32, №4, с.288.