

## СИНТЕЗ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ТИОФОСФАТОВ И БЕТАИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

А. С. ПОГОСЯН, А. М. ТОРГОМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

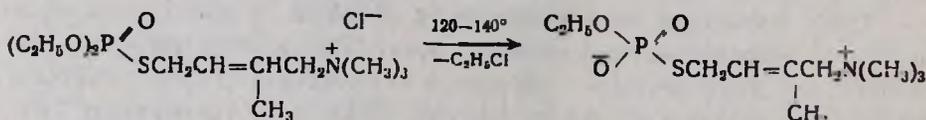
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1986

Ранее в поисках новых пестицидных препаратов нами было осуществлено взаимодействие О,О-диэтилтиофосфата натрия с 1,4-дигалогенидами 1,3-диенов [1] с последующим использованием δ-атома галлоида в образовавшихся монотиолофосфатах в реакциях с различными нуклеофилами [2]. В том числе на основе бутадиена были получены тиолофосфаты с δ-ониевыми заместителями (аммониевым, фосфо-ниевым). Изучение превращений последних, как было недавно вкратце сообщено нами, привело к бетаинам нового типа с отрицательным зарядом на кислородном атоме и ониевым заместителем в δ-положении S-бутенильной группы [3].

В настоящей работе приведены более подробные данные по синтезу как этих соединений, так и их аналогов с метильным заместителем в непредельной группе, а также проверена возможность получения бетаинов на основе непредельных дитиофосфатов.

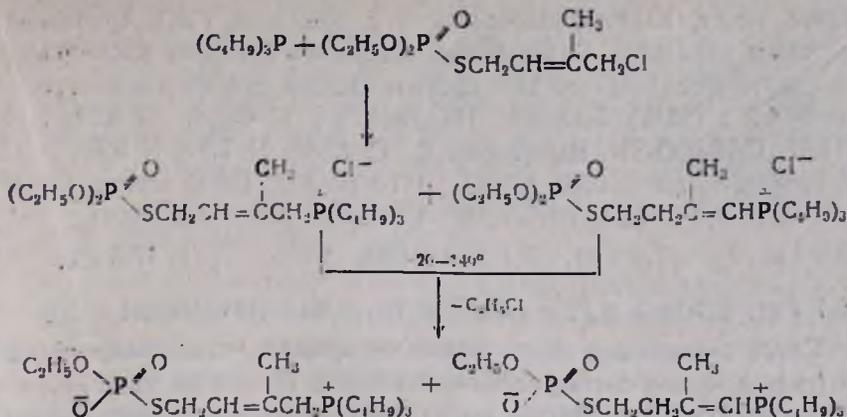
Установлено, что хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метилбутен-2-ил)аммоний, полученный из изопрена [2], сходно со своим бутен-2-ильным аналогом [3] при 120—140° отщепляет хлористый этил с образованием соответствующего бетаина.



Строение бетаина установлено на основании смещения сигналов этоксильной группы в спектрах ПМР в более сильное поле, что является следствием экранирования протонов отрицательно заряженным атомом кислорода.

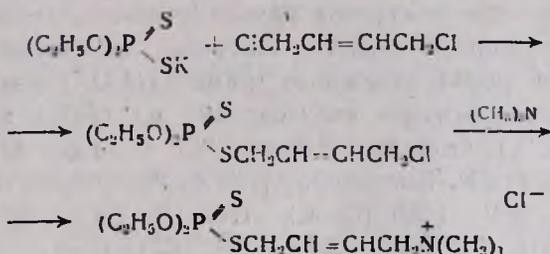
В одном из предыдущих сообщений нами было установлено, что тиолофосфаты с δ-атомом хлора в алкен-2-ильной группе с трибутилфосфонием образуют смесь четвертичных фосфониевых солей с α,β- и γ-непредельными группами [2].

Нагревание смеси изомерных солей, полученных из тиолофосфата с 4-хлор-3-метилбутен-2-ильной группой привело к образованию смеси соответствующих изомерных бетаинов.



Известно, что увеличение числа атомов серы в молекулах органических соединений приводит к повышению пестицидной активности. Исходя из сказанного нами были предприняты исследования по синтезу ненасыщенных производных дитиофосфорной кислоты.

Взаимодействием дитиофосфата калия с избытком 1,4-дихлорбутена-2 был получен дитиофосфат с 4-хлорбутен-2-ильной группой, переведенный под действием триметиламина в соответствующее аммониевое соединение.



Проведенные исследования показали, что полученный дитиофосфат в отличие от моноаналога не подвергается изменениям при нагревании при 140°, при более же высокой температуре происходит термическое разложение с образованием триметиламина.

Аналогичная картина наблюдается и в случае тиофосфата с триметиламмониевым заместителем в δ-положении S-бутилен-2-ильной группы.

### Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20, спектры ПМР—на «Perkin Elmer R12B» с рабочей частотой 60 МГц. ГЖХ проводилась на приборе «Хром-41» с пламенно-ионизационным детектором, V=60 мл/мин (гелий), носитель—5% SE-30 на хроматоне N-AW 0,160—0,200 ммк, обмытый кислотой, l=2 м, d=3 мм, температура колонки 40°.

Внутренняя соль этилового эфира 1-триметиламмонийбутен-2-ил-4-S-тиофосфорной кислоты. 5,5 г (0,017 моля) хлористого триметил(4-О, О-диэтилфосфотиобутен-2-ил)аммония нагревали на глицериновой бане при 120—140° 24 ч. В газометре собралось 376 мл (98,7%) хло-

ристого этила, идентифицированного с помощью ГЖХ сравнением с известным образцом. Содержимое реакционной колбы растворялось в абс. спирте и осаждалось абс. эфиром. Осадок сушился в вакууме. Получено 4,2 г (95%) бетаина. Найдено %: С 43,14; Н 8,23; N 5,38; P 11,87.  $C_9H_{20}PO_3SN$ . Вычислено %: С 42,68; Н 7,91; N 5,53; P 12,25. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=C), 1170 (POC). ПМР спектр ( $D_2O$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,7—6,3 м (2Н, CH=CH), 3,65 д. к. (2Н,  $POCH_2CH_3$ ,  $^3J_{PH} = 9,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 3,1 д. д. (2Н, SCH<sub>2</sub>,  $J_{PH} = 17,5$  Гц,  $J_{HH} = 6,7$  Гц), 2,70 с и 2,72 с (9Н, NCH<sub>3</sub>), 0,88 т (3Н,  $POCH_2CH_3$ ).

*Смесь внутренних солей этиловых эфиров 1-трибутилфосфонийбутен-1-ил- и -2-ил-4-S-тиофосфорных кислот.* Получена аналогично предыдущему. Из 3,0 г (0,0064 моля) смеси хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотиобутен-2-ил)фосфония и хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотиобутен-1-ил)фосфония получено 140 мл (98%) хлористого этила и 2,4 г (92%) смеси бетаинов. Найдено %: С 53,86; Н 9,23; P 15,95; S 7,85.  $C_{18}H_{38}P_2O_3S$ . Вычислено %: С 54,27; Н 9,54; P 16,08; S 8,04. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1610 ( $\alpha, \beta$ -C=C), 1645 ( $\beta, \gamma$ -C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,2—5,7 м (2Н, CH=CH), 3,55 д. к. (2Н,  $POCH_2CH_3$ ,  $J_{PH} = 9,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 0,88 т (3Н,  $POCH_2CH_3$ ).

*Внутренняя соль этилового эфира 1-триметиламмоний-2-метилбутен-2-ил-4-тиофосфорной кислоты.* Получена аналогично предыдущим. Из 2,3 г (0,0086 моля) хлористого триметил(4-О,О-диэтилфосфонотио-2-метилбутен-2-ил)аммония получено 191 мл (99%) хлористого этила и 1,84 г (96%) бетаина. Найдено %: С 44,25; Н 8,05; N 4,78; P 11,17.  $C_{10}H_{22}PO_3SN$ . Вычислено %: С 44,94; Н 8,23; N 5,24; P 11,61. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1655 (C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр ( $CD_3OD$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,7 т (1Н, CH=C—), 3,65 д. к. (2Н,  $POCH_2CH_3$ ,  $^3J_{PH} = 9,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 2,8 с (9Н, NCH<sub>3</sub>), 1,62 с (3Н, CH<sub>3</sub>C=), 0,9 т (3Н,  $POCH_2CH_3$ ).

*Смесь внутренних солей эфиров 1-трибутилфосфоний-2-метилбутен-1-ил- и -2-ил-4-S-тиофосфорных кислот.* Получена аналогично предыдущим. Из 3,0 г (0,006 моля) смеси хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотио-3-метилбутен-2-ил)фосфония и хлористого трибутил(4-О,О-диэтилфосфонотио-3-метилбутен-1-ил)фосфония получено 131 мл (97%) хлористого этила и 2,3 г (95%) смеси бетаинов. Найдено %: С 55,12; Н 9,21; P 14,96; S 7,43.  $C_{19}H_{40}P_2O_3S$ . Вычислено %: С 55,13; Н 9,70; P 15,53; S 7,76. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1635 ( $\alpha, \beta$ -C=C), 1660 ( $\beta, \gamma$ -C=C), 1265 (P=O), 1170 (POC). ПМР спектр ( $CDCl_3$ ),  $\delta$ , м. д.: 3,55 д. к. (2Н,  $POCH_2CH_3$ ,  $J_{PH} = 9,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 0,8 т (3Н,  $POCH_2CH_3$ ).

*О,О-Диэтил-S-(4-хлорбутен-2-ил)дитиофосфат.* К 14,3 г (0,12 моля) 1,4-дихлорбутена-2 при перемешивании прибавлялся спиртовой раствор 6,7 г (0,03 моля) О,О-диэтилдितिофосфата калия. Смесь перемешивалась при кипячении 2 дня. Выпавший осадок отфильтровывался,

из фильтрата удалялся спирт, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,7 г (57%) дитиофосфата с т. кип. 130—133°/1 мм,  $n_D^{25}$  1,5254. Найдено %: С 34,56; Н 5,24; Р 11,07; S 22,98.  $C_8H_{16}PO_2S_2Cl$ . Вычислено %: С 34,97; Н 5,82; Р 11,29; S 23,31. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=C), 1170 (РОС). ПМР спектр ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,6—6,0 м (CH=CH), 4,18 д. д. (2H,  $CH_2Cl$ ,  $J_{HH} = 6,8$  Гц), 4,05 д. к. (4H,  $POCH_2CH_3$ ,  $J_{PH} = 9,5$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 3,50 д. д. (2H,  $PSCH_2$ ,  $J_{PH} = 13,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,2$  Гц), 1,22 т (6H,  $POCH_2CH_3$ ).

*Хлористый триметил(4-О,О-диэтилфосфонодитиобутен-2-ил)аммоний*. Через 3,9 г (0,014 моля) О,О-диэтил-S-(4-хлорбутен-2-ил)дитиофосфата в 20 мл абс. эфира при охлаждении пропущено 0,9 г (0,014 моля) триметиламина. Эфир декантировался, осадок промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 3,2 г (67%) соли с т. пл. 105—108°. Найдено %: С 39,24; Н 7,11; N 3,95; Р 8,85.  $C_{11}H_{25}PS_2NO_2Cl$ . Вычислено %: С 39,58; Н 7,49; N 4,19; Р 9,20. ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1650 (C=C), 1170 (РОС), ПМР спектр ( $D_2O$ ),  $\delta$ , м. д.: 5,7—6,3 м (2H, CH=CH), 4,58 д (2H,  $CH_2N^+$ ,  $J_{NH} = 6,0$  Гц), 4,13 д. к. (4H,  $POCH_2CH_3$ ,  $^3J_{PH} = 9,3$  Гц,  $J_{HH} = 7,0$  Гц), 3,57 д. д. (2H,  $SCH_2$ ,  $J_{PH} = 17,5$  Гц,  $J_{HH} = 6,7$  Гц), 3,40 с и 3,38 с (9H,  $NCH_3$ ). 1,31 т (6H,  $POCH_2CH_3$ ).

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Погосян А. С., Абрамян Т. Д., Лулукян Р. К., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 10, с. 647.
2. Погосян А. С., Торгомлян А. М., Годовиков Н. Н., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 365.
3. Погосян А. С., Торгомлян А. М., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 6, с. 392.
4. Землянский Н. И., Приб О. А., Драч Б. С. — ЖОХ, 1961, т. 31, № 3, с. 880.

*Армянский химический журнал, т. 41, № 5, стр. 311—313 (1988 г.)*

УДК 547.822.3 : 547.824

### 1-БЕНЗИЛ-2,2-ДИМЕТИЛ-4-ПИПЕРИДОН И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Р. Э. МАРКАРЯН, Г. К. АЙРАПЕТЯН и А. С. НОРАВЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 VI 1986

Производные замещенных 4-пиперидонов имеют широкое применение в синтезе биологически активных веществ, обладающих выраженными болеутоляющими свойствами [1, 2]. При этом исходными соединениями служат в основном 1-алкил(арилалкил)замещенные 4-пиперидоны, методы синтеза которых широко и многосторонне изучены [3—6]. Сущность этих методов заключается во взаимодействии соответст-