

УДК 541.124+547.314+661.185.23.3

О СИНТЕЗЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АДДУКТА ТРИБУТИЛФОСФИНА С БУТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 II 1980

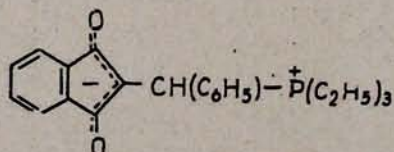
Взаимодействием трибутилфосфина с бутоксиацетиленом получен аддукт, устойчивый в течение длительного времени в отсутствие кислорода. Показано, что с бромистым ацетилом, иодистым метилом, хлористым бензилом, бромистыми кротилом и пропаргилом он образует продукты нуклеофильного замещения, причем в последнем случае реакция сопровождается прототропной изомеризацией. Взаимодействием аддукта с сулемой и триметилхлорсиланом получены ненасыщенные соединения, содержащие одновременно С-Р и С-Si или С-Р и С-Hg связи, соответственно, а взаимодействием с тетра-*n*-пропилдибораном—биполярное соединение, сочетающее в себе фосфониевый катион с борониевым анионом.

Библ. ссылок 12.

Из литературы известно, что третичные фосфины в присутствии минеральных кислот гладко присоединяются к активированным α,β -непрерывным соединениям с образованием фосфониевых солей [1, 2].

Согласно имеющимся данным, в отсутствие кислот получить устойчивые продукты присоединения обычно не удается в связи с обратимостью реакции из-за невозможности нейтрализации возникающего в результате атаки фосфина отрицательного заряда. В некоторых случаях стабилизация осуществляется миграцией подвижных α -водородных атомов с образованием илидов [3—6].

В случае несимметрично двукратно активированных олефинов появляется возможность стабилизации путем делокализации зарядов. Так, например, 2-бензилидениндандион-1,3 [7], динитрил бензилиденмалоновой кислоты и его аналоги [8] образуют устойчивые биполярные аддукты с фосфинами.

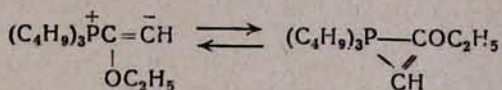


В ряде работ описано взаимодействие трифенилфосфина с диэфиром ацетилендикарбоновой кислоты. Показано, что образовавшийся цвиттер-ион реагирует дальше с образованием аддукта 1:2, устойчивого лишь при очень низких температурах (-50°) [9]. Строение последнего установлено по продуктам его превращений при комнатной температуре.

В [9—11] приведены доводы в пользу промежуточного образования моноаддукта.

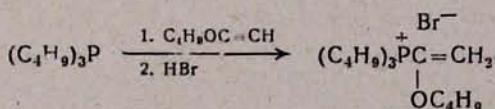
Недавно нами было установлено, что трибутилфосфин реагирует с этоксиацетиленом с образованием довольно устойчивого и в то же время весьма реакционноспособного аддукта [12].

Было высказано предположение, что полученный аддукт является либо фосфобетаином с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме, либо его стабилизированной формой, возможно, незаряженным трехчленным гетероциклом.

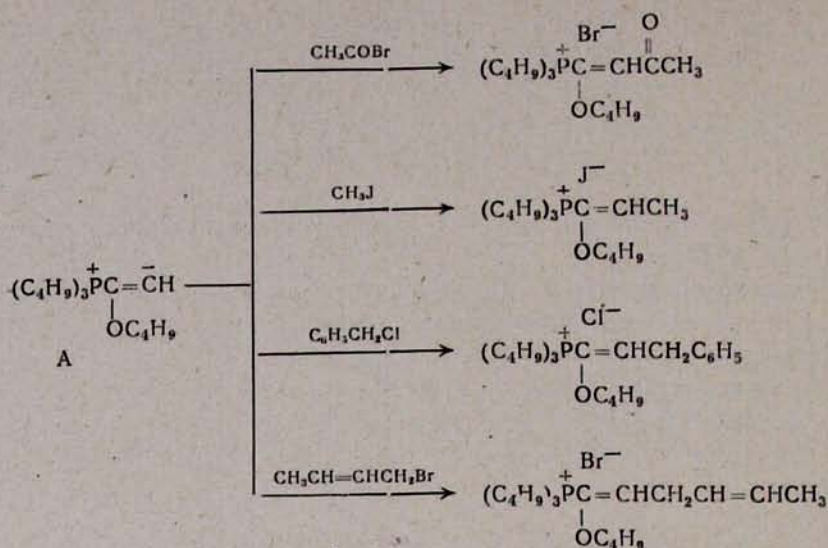


В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие трибутилфосфина и бутоксиацетилена.

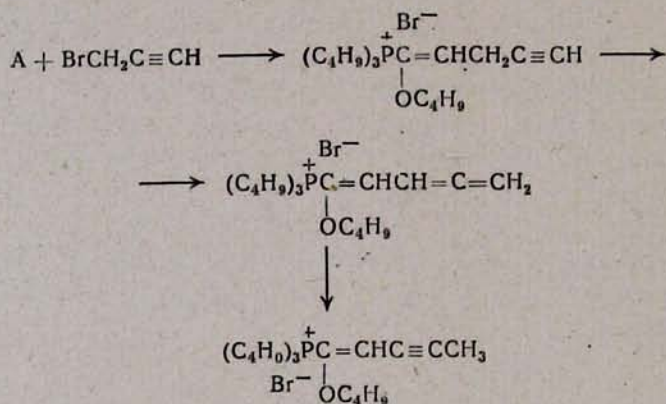
Установлено, что и в этом случае реакция с саморазогреванием протекает при комнатной температуре, приводя к образованию окрашенного аддукта, не изменяющегося при длительном хранении в отсутствие кислорода. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения в областях $1595, 1610, 3130 \text{ см}^{-1}$. При добавлении к эфирному раствору аддукта бромистоводородной кислоты окрашивание полностью исчезает и количественно образуется бромистая соль трибутил-1-бутоксивинилфосфония.



Аддукт А был введен во взаимодействие и с такими электрофилами как бромистый ацетил, иодистый метил, хлористый бензил, бромистые кротил и пропаргил. Во всех случаях имело место нуклеофильное замещение с образованием соответствующих продуктов с высокими выходами.

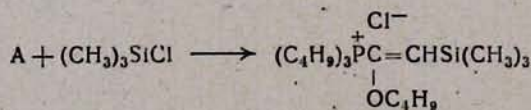


Реакция с бромистым пропаргилем сопровождалась прототропной изомеризацией.

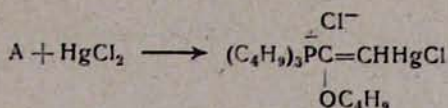


Строение полученных соединений установлено с помощью данных ИК и ЯМР P^{31} спектров.

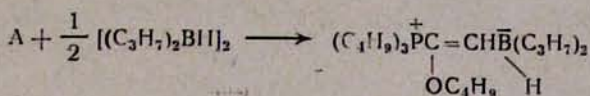
Осуществлены и некоторые реакции полученного аддукта с элементарными органическими электрофилами. Показано, что он гладко реагирует с триметилхлорсиланом в эфирном растворе с образованием ненасыщенного соединения, содержащего одновременно C-P и C-Si связи.



Аналогично протекает реакция с сулемой, приводя к образованию соли (1-бутоксид-2-хлормеркурвинил)фосфония.



Интересные данные получены при изучении взаимодействия аддукта А с тетра-*n*-пропилдибораном. Показано, что реакция с саморазогреванием протекает при комнатной температуре, приводя к образованию нового окрашенного биполярного соединения, сочетающего фосфониевый катион с борониевым анионом.



Строение последнего подтверждено наличием в ИК спектре поглощения при 2320 см^{-1} , характерного для водорода при sp^3 -гибридизованном атоме бора.

Экспериментальная часть

Аддукт А. К 2 г (0,01 моля) трибутилфосфина при постоянном токе аргона прикапывался 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилена. При этом наблюдалось саморазогревание реакционной смеси до 105° и окрашивание. После охлаждения до комнатной температуры снят ИК спектр полученного аддукта, в котором имеются интенсивные полосы поглощения в областях 1590 , 1615 и 3030 см^{-1} и полностью отсутствуют полосы поглощения, характерные для ацетиленовой группировки.

Бромистый трибутил(1-бутоксивинил)фосфоний. К 9,3 г (0,046 моля) трибутилфосфина в токе аргона прикапывалось 4,5 г (0,046 моля) бутоксиацетилена; при этом наблюдалось саморазогревание. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры прибавлялось 14 мл абс. эфира, затем 9 мл 40% водного раствора бромистоводородной кислоты. Реакционная смесь разбавлялась водой (1:1), экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт отделялся, остаток экстрагировался хлористым метиленом, сушился над серноокислым магнием. Растворитель отгонялся, остаток тщательно промывался сухим эфиром и сушился в вакууме. Получено 16 г (91,2%) бромистого трибутил-1-бутоксивинилфосфония. Найдено %: С 56,93; Н 9,12; Р 7,72; Вг 21,78. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{POBr}$. Вычислено %: С 56,69; Н 9,97; Р 8,36; Вг 20,99. По данным ИК спектра, вещество содержит α, β -непредельную группу фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), незамещенную винильную группу (920 , 980 , 3080 см^{-1}) и С—О—С эфирную группировку (1100 — 1230 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-бутокси-1-бутенон-3-ил)фосфоний. Аддукт, полученный из 2 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилена, разбавлялся 3 мл абс. эфира, к нему прикапывался раствор 1,2 г (0,01 моля) бромистого ацетила в 3 мл абс. эфира. Образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался эфиром и

сушился в вакууме. Получено 4 г (94,6%) бромистого трибутил(1-бутоксн-1-бутенон-3-ил)фосфония. Найдено %: С 58,61; Н 9,32; Р 7,62; Вг 18,20. $C_{20}H_{40}PO_2Br$. Вычислено %: С 58,61; Н 9,82; Р 7,38; Вг 18,90. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), карбонильной группы (1710 см^{-1}) и С—О—С эфирной группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Иодистый трибутил(1-бутоксн-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,1 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилена, и 1,4 г (0,01 моля) иодистого метила получено 3,7 г (79,1%) иодистого трибутил(1-бутоксн-1-пропенил)фосфония. Найдено %: Р 7,15. $C_{19}H_{40}POI$. Вычислено %: Р 7,01. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Бромистый трибутил(1-бутоксн-1,4-гексадиенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетилена, и 1,3 г (0,1 моля) 1-бром-2-бутена получено 3,3 г (75,8%) бромистого трибутил(1-бутоксн-1,4-гексадиенил)фосфония. Найдено %: Р 6,64; Вг 18,08. $C_{22}H_{44}POBr$. Вычислено %: Р 7,12; Вг 18,39. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), замещенной двойной связи (1655 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Хлористый трибутил(1-бутоксн-3-фенил-1-пропенил)фосфоний. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетиленна, и 1,3 г (0,01 моля) хлористого бензкла получено 3 г (70,4%) хлористого трибутил(1-бутоксн-3-фенил-1-пропенил)фосфония. Найдено %: С 70,62; Н 9,91; Р 7,03; Cl 8,58. $C_{25}H_{44}POCl$. Вычислено %: С 70,33; Н 10,31; Р 7,26; Cl 8,32. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), фенильной группы (1590 см^{-1}) и эфирной С—О—С группировки (1100 — 1230 см^{-1}).

Взаимодействие аддукта А с бромистым пропаргилом. Опыт проводился аналогично предыдущему. Из аддукта, полученного из 2,0 г (0,01 моля) трибутилфосфина и 1 г (0,01 моля) бутоксиацетиленна, и 1,2 г (0,01 моля) бромистого пропаргила получено 3,2 г (76,3%) смеси бромистого трибутил(1-бутоксн-1-пентен-4-инил)фосфония и бромистого трибутил(1-бутоксн-1-пентен-3-инил)фосфония. Найдено %: Р 7,07; Вг 20,16. $C_{21}H_{28}POBr$. Вычислено %: Р 7,39; Вг 19,1. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α,β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), моно- и дизамещенных ацетиленовых групп ($2115, 2220\text{ см}^{-1}$) и эфирной группировки С—О—С (1100 — 1230 см^{-1}).

Хлористый трибутил(1-бутоксид-2-триметилсилил)винилфосфоний. К аддукту, полученному из 2,5 г (0,012 моля) трибутилфосфина и 1,2 г (0,012 моля) бутоксиацетилена в 10 мл абс. эфира, по каплям прибавлялось 1,3 г (0,012 моля) триметилхлорсилана в 10 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 15 час. при 50°. Образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 4 г (80%) хлористого трибутил(1-бутоксид-2-триметилсилил)винилфосфония. Найдено %: С 64,60; Н 11,37. $C_{21}H_{46}POSiCl$. Вычислено %: С 64,20; Н 11,71. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α, β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}) и С—О—С эфирной группировки ($1100-1230 \text{ см}^{-1}$).

Хлористый трибутил(1-бутоксид-2-хлормеркур)винилфосфоний. К аддукту, полученному из 2,8 г (0,0138 моля) трибутилфосфина и 1,35 г (0,0138 моля) бутоксиацетилена в 5 мл метилового спирта, по каплям прибавлялось 3,75 г (0,0138 моля) хлористой ртути (II) в 20 мл абс. метилового спирта; при этом наблюдалось саморазогревание. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры образовавшийся осадок декантировался, тщательно промывался абс. эфиром и сушился в вакууме. Получено 7 г (88,6%) хлористого трибутил(1-бутоксид-2-хлормеркур)винилфосфония. Найдено %: С 37,60; Н 6,59; Cl 12,59. $C_{18}H_{38}PONgCl_2$. Вычислено %: С 37,69; Н 6,63; Cl 12,39. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α, β -непредельной группы ($1610, 3120 \text{ см}^{-1}$) и С—О—С эфирной группировки ($1100-1230 \text{ см}^{-1}$).

Трибутил(1-бутоксид-2-дипропилборил)винилфосфобетаин. К аддукту, полученному из 2,3 г (0,011 моля) трибутилфосфина и 1,1 г (0,011 моля) бутоксиацетилена в 5 мл абс. эфира, по каплям прибавлялось 0,54 г (0,0055 моля) тетрапропилдидборана в 3 мл абс. эфира. Смесь нагревалась 25 час. при 50°. Из реакционной колбы в вакууме удалялся эфир, оставшееся вещество нагревалось в вакууме до $40^\circ/1 \text{ мм}$ для удаления непрореагировавших реагентов (которых не оказалось). Получено 4,3 г (98%) трибутил(1-бутоксид-2-дипропилборил)винилфосфобетаина. Найдено %: С 72,51; Н 13,50. $C_{24}H_{52}POB$. Вычислено %: С 72,36; Н 13,06. В ИК спектре обнаружены полосы поглощения, характерные для α, β -непредельной группы фосфониевого комплекса (1610 см^{-1}), водорода у sp^3 -гибризованного атома бора (2320 см^{-1}), С—О—С эфирной группировки ($1100-1230 \text{ см}^{-1}$).

ՏՐԻԲՈՒՏԻԼՏՐԻԲՈՒՏԻԼՆԻ ԵՎ ԲՈՒՏՕՔՍԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԻՑ
ՍՏԱՅՎԱԾ ԱՂՈՒԿՏԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ. ԲՈՐԿՈՄՅԱՆ, Ա. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ
Լ. Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Տրիբուտիլտրիբուտիլնի և բուտօքսիացետիլենի փոխազդեցությունից ստացված ադուկտը երկար ժամանակ կայուն է մեռալ թթվածնի բացակայությամբ

պայմաններում: Յույց է տրված, որ նա ացետիլբրոմիդի, մեթիլլոդիդի, բենզիլբրոմիդի, կրոտիլբրոմիդի և պրոպարգիլբրոմիդի հետ փոխազդեցության ժամանակ առաջացնում է նուկլեոֆիլ տեղակալման պրոդուկտներ, ըստ որում վերջինիս ժամանակ ռեակցիան ուղեկցվում է պրոտոտրոպ իզոմերիզացիայով: Ազոլկտի փոխազդեցությունից սուլեմայի և տրիմեթիլբրոմիդի հետ ստացվում են շհազեցած միացություններ, որոնք միաժամանակ պարունակում են C-P և C-Si կապեր, իսկ փոխազդելով տետրապրոպիլդիբորանի հետ առաջացնում է երկբևեռ միացություն, որը միաժամանակ պարունակում է ֆոսֆոնիումային կատիոն և բորոնիումային անիոն:

ABOUT SYNTHESIS AND REACTIONS ADDUCT OF TRIBUTYLPHOSPHINE AND BUTOXYACETYLENE

A. M. TORGOMIAN, A. S. POGOSIAN, M. Zh. OVAKIMIAN
and M. G. INJIKIAN

Under the interaction of tributylphosphine with butoxyacetylene adduct received which is stable in the absence of oxygen during a long time. It has been shown, that this adduct with CH_3COBr , CH_3J , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$ and $\text{BrCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ forms a products of nucleophilic substitution and in latter case the reaction is accompanied with prototropic isomerization. The interaction of this adduct with $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ and HgCl_2 gave unsaturated compounds, containing at the same time C—P, C—Si or C—P and C—Hg bonds, accordingly, and he interaction with $\frac{1}{2}[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{BH}]_2$ -bipolar compounds, containing phosphonium kation and boronium anion.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Hoffmann, Chem. Ber., 94, 1331 (1961).
2. H. Hoffmann, H. J. Dichre, Chem. Ber., 98, 363 (1965).
3. R. F. Hudson, R. A. Chopard, Helv. Chim. Acta, 46, 2178 (1963).
4. C. Osuch, J. E. Franz, F. B. Zienty, J. Org. Chem., 29, 5720 (1964).
5. F. Ramirez, O. P. Madan, C. P. Smith, Tetrah. Lett., 1965, 201.
6. J. C. Tebby, M. A. Schaw, P. S. Ward, J. Chem. Soc., 1970, 504.
7. L. Horner, K. Klopfel, Ann. Chem., 591, 69 (1955).
8. Z. Rappoport, S. Gattler, J. Chem. Soc., 1961, 1360.
9. E. Winterfeldt, H. J. Dillinger, Chem. Ber., 99, 1558 (1966).
10. A. W. Johnson, J. C. Tebby, J. Chem. Soc., 1961, 2126.
11. M. A. Schaw, J. C. Tebby, P. S. Ward, D. W. Willans, J. Chem. Soc., 1967, 2442.
12. A. M. Торгомян, М. Ж. Овакимян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 32, 288 (1979).