УДК 547.341

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОЛЕФИНОВ С ТРЕХБРОМИСТЫМ ФОСФОРОМ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КИСЛОРОДА

С. В. Фридланд, М. В. Победимская

Исследования взаимодействия трехбромистого фосфора с гептеном-1 при 60—65° и барботировании кислорода показали, что основным продуктом реакции является несодержащее фосфорильную группу соединение (в противоположность опубликованному сообщению *). По данным элементного анализа, ИК-спектров, в которых отсутствуют характеристические пики в области поглощения P=O группы, а также исследованием методом ЯМР ^{31}P, в спектре которого имелся пик — 192 *м. д.*, продукту реакции приписана формула дибромангидрида β-бромгептилфосфонистой кислоты.

К 50 *г* трехбромистого фосфора при 10—15° прибавляли по каплям 20 *г* гептена-1. После смешения реагентов через смесь барботировали кислород в количестве 20 *л*. При этом смесь нагревали и поддерживали температуру в реакционной массе 60—65°. Фракционированием выделен продукт с показателями: т. кип. 120—126° ($1\cdot10^{-2}$ *мм*), d_4^{20} 1.9131, n_D^{20} 1.5580. Найдено %: C 22.61; H 4.22; P 8.53. $C_7H_{14}Br_3P$. Вычислено %: C 22.70; H 4.05; P 8.36.

Поступило в Редакцию
22 апреля 1974 г.
ЖОХ, т. 45, в. 1

Казанский химико-технологический институт имени С. М. Кирова

УДК 547.558.1

4-БЕНЗОФЕНОНМЕТИЛЕНТРИФЕНИЛФОСФОРАН. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

В. Н. Листван

Карбонильная группа, находящаяся при илидном углероде, настолько стабилизирует фосфораны, что их можно выделять и хранить в обычных условиях [1]. Интересно было сравнить, насколько стабилизирующее действие будет оказывать эта группа, отделенная от илидного углерода бензольным кольцом. С этой целью мы получили в растворе 4-бензофенонметилентрифенилфосфоран (II) — вещество темно-оранжевого цвета, образующееся из фосфониевой соли (I) при действии алкоголятов.

$$\underset{\text{I}}{[Ph_3\overset{+}{P}CH_2C_6H_4COPh]\,Br^-} \xrightarrow[-NaBr,\ -ROH]{+RONa} \underset{\text{II}}{Ph_3P{=}CHC_6H_4COPh}$$

В отличие от α-ацилфосфоранов, которые можно получать [1] действием на фосфониевые соли водного раствора щелочи, фосфоран (II) водной щелочью мгновенно гидролизуется. Гидролиз происходит в течение нескольких минут также и в нейтральном спиртово-водном растворе, что видно по исчезновению окраски, если к раствору фосфорана (II) в безводном спирте добавить воды. При этом образуется *n*-метилбензофенон и трифенилфосфиноксид. С *n*-нитробензальдегидом фосфоран (II) реагирует при комнатной температуре, продукт реакции Виттига тотчас же выпадает в осадок, если к раствору соли (I) и альдегида в спирте прибавить этилат натрия.

Качественное сравнение показывает, что фосфоран (II) несколько более стабилен по сравнению с бензилидентрифенилфосфораном, так как последний вообще не образуется при действии водной щелочи на фосфониевую соль. Но карбонильная группа оказывает заметно более слабое действие, чем нитрогруппа — окраска *n*-нитробензилидентрифенилфосфорана в щелочном растворе сохраняется 10—15 минут, а в нейтральном растворе весьма долго. Для сравнительной оценки основности фосфоранов ранее [2] была использована обратимая реакция фосфониевых солей с пиридином и пиперидином. Мы использовали для этой цели триэтиламин. *n*-Нитробензилтрифенилфосфонийбромид при действии триэтиламина дает темно-красную окраску, что свидетельствует об образовании фосфорана. При добавлении триэтиламина к раствору соли (I) в хлороформе появляется лишь незначительная окраска. Равновесие

$$\text{I} + Et_3N \rightleftharpoons \text{II} + Et_3N\cdot HBr$$

сильно смещено влево. О существовании такого равновесия свидетельствует не только незначительная окраска раствора, но также тот факт, что в присутствии триэтиламина соль (I) реагирует с *n*-нитробензальдегидом и реакция идет в течение нескольких часов. Бензилтрифенилфосфонийхлорид не реагирует заметно с триэтиламином.

Таким образом, карбонильная группа, отделенная от илидного углерода бензольным кольцом, оказывает на фосфоран весьма слабое стабилизирующее действие.

4-Бензофенонметилтрифенилфосфонийбромид (I). 13.1 *г* трифенилфосфина и 13.8 *г* *n*-бромметилбензофенона в 150 *мл* безводного бензола кипятили в течение 4 часов. Образуется осадок (I), выход 94%, т. пл. 265°. Найдено %: Br 14.72, 14.52. $C_{32}H_{26}BrOP$. Вычислено %: Br 14.87.

ЛИТЕРАТУРА

[1] F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Org. Chem., *22*, 41 (1957); S. Flischar, R. F. Hudson, G. Salvadori, Helv. chim. acta, *46*, 1580 (1963). — [2] T. A. Modro, Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim., *16*, 475 (1968).

Поступило в Редакцию
12 апреля 1974 г.
ЖОХ, т. 45, в. 1

Житомирский педагогический институт

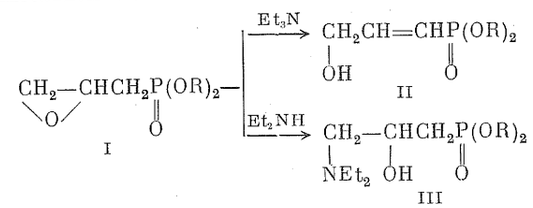
УДК 547.26'118

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИАЛКИЛ-β,γ-ЭПОКСИПРОПИЛФОСФОНАТОВ С АМИНАМИ

А. П. Раков, Г. Ф. Андреев, А. В. Алексеев

Исследуя свойства фосфорилированных α-окисей, мы нашли, что диалкил-β,γ-эпоксипропилфосфонаты (I) при взаимодействии с третичными аминами превращаются в непредельные фосфорилированные спирты (II), полученные нами ранее при взаимодействии эпоксипроизводных (I) с алифатическими спиртами в присутствии основных катализаторов.*

При взаимодействии соединений (I) со вторичными аминами образуются продукты присоединения по α-окисному кольцу (III). Непредельные спирты в этом случае образуются в незначительном количестве.



$R' = C_2H_5$.

Реакция проводилась в запаянных трубках при 100—110°.

Производные (III) являются сильными лакриматорами.

Дипропил(3-диэтиламино-2-окси)пропилфосфонат (III, $R{=}C_3H_7$). Выход 83.5%, т. кип. 148—149° (4 *мм*), d_4^{20} 1.01295, n_D^{20} 1.4493, MR_D 78.17, выч. 78.56.

Дибутил(3-диэтиламино-2-окси)пропилфосфонат (III, $R{=}C_4H_9$). Выход 43.4%, т. кип. 153—154° (4 *мм*), d_4^{20} 0.9766, n_D^{20} 1.4441, MR_D 87.87, выч. 87.80.

Структуры полученных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии.

Поступило в Редакцию
13 марта 1974 г.
ЖОХ, т. 45, в. 1

Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова

---

* О. Voshiki, S. Hiroshi, Chem. Lett., *1973*, 599; РЖХим., *1973*, 24Б1309.

* А. П. Раков, А. В. Алексеев, ЖОХ, *43*, 276 (1973).