

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 548.737 + 541.124 + 547.314

К СИНТЕЗУ 2-О- И N-ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПИЛДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДОВ

М. Ж. ОВАКИМЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН и М. Р. ГРИГОРЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армения
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: meri-grigoryan19@rambler.ru

Поступило 20 I 2014

Осуществлен синтез ряда 2-О- и N-функционально замещенных пропилтрифенилфосфониевых солей из аллилтрифенилфосфоний бромида. Изучен щелочной гидролиз полученных кислород - и азотсодержащих четвертичных фосфониевых солей под действием *трет*-бутилата калия в ТГФ, приведший к дифенил-2-(О- и N-алкил)пропилфосфиноксидам с высокими выходами.

Библ. ссылок 8.

Третичные фосфиноксиды находят широкое применение в качестве экстрагентов переходных металлов из растворов их солей, комплексообразователей, лигандов в металлокомплексных катализаторах, физиологически активных соединений и т. д. [1,2]. В большинстве случаев синтез дифенилфосфорильных соединений осуществляется на базе дифенилфосфидных производных щелочных металлов, синтез которых сопряжен с определенными трудностями [3,4].

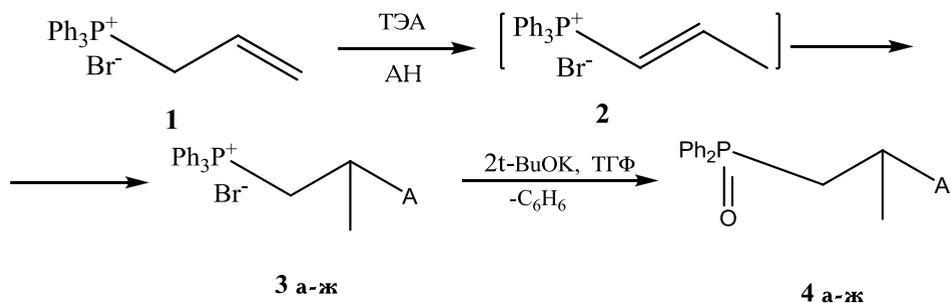
Недавно нами было установлено, что 2-(алкилтио)пропилтрифенилфосфониевые соли являются удобными прекурсорами для перехода под действием *трет*-бутилата калия в ТГФ при $-5-7^{\circ}\text{C}$ к сходно построенным 2-(алкилтио)пропилдифенилфосфорильным соединениям [5], представляющим, как уже было выше упомянуто, потенциальный практический интерес. Следует отметить, что аналогичный подход к синтезу бис(диал-

киламино)фосфорильных соединений щелочным гидролизом бензил-трис(диалкиламино)фосфониевых солей при 150°C, сопровождающимся исключительно потерей диалкиламиногруппы, был использован в работе [6].

В продолжение наших исследований с целью получения сходно построенных дифенил-2-(О- и N-алкил)пропилфосфорильных соединений на базе доступного аллилтрифенилфосфоний бромида (**1**) были осуществлены аддитивные реакции его прототропного изомера – трифенилпроп-1-енилфосфоний бромида (**2**), с рядом спиртов и NH-аминов.

Реакции со спиртами проводились нагреванием соли **1** в среде одноименного спирта при 60-78°C в присутствии эквимольного количества триэтиламина. В результате проведенных реакций были получены трифенил-2-(алкокси)пропилфосфоний бромиды **3 а-д** с хорошими выходами. С наименее высоким выходом (58%) была получена соль **3д**. В качестве NH- соединений нами аналогичным образом были вовлечены в реакции с солью **1** эквимольные количества диэтил- и бензиламинов, приведшие к образованию соответствующих фосфониевых солей **3е** и **3ж**. Следует отметить, что синтез соединения **3е**, наряду с другими 2-N-замещенными пропилтрифенилфосфоний бромидами, был осуществлен А.Несмеяновым и др. в работе [7].

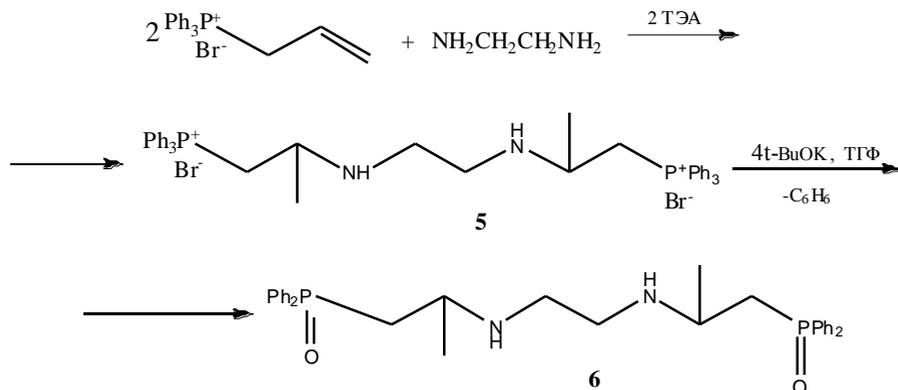
Исследования показали, что полученные четвертичные фосфониевые соли **3 а-ж** под действием *трет*-бутилата калия в ТГФ уже при -5-70°C подвергаются щелочному гидролизу, сопровождающемуся, как и следовало ожидать, анионизацией более анионоподвижной фенильной группы фосфониевого комплекса, приводя к образованию дифенил-2-(О- и N-алкил)пропилфосфиноксидов **4 а-ж** с высокими выходами. Суммарный процесс получения последних из соли **1** представляется по нижеследующей схеме:



A = OCH₃ (**а**); A = OC₂H₅ (**б**); A = OC₃H₇ (**в**); A = O-*изо*-C₃H₇ (**г**);
 A = OC₆H₁₃ (**д**); A = N(C₂H₅)₂ (**е**); A = NHCH₂C₆H₅ (**ж**) **3 а-ж**.

A = OCH₃ (**а**); A = OC₂H₅ (**б**); A = OC₃H₇ (**в**); A = O-*изо*-C₃H₇ (**г**);
 A = OC₆H₁₃ (**д**); A = N(C₂H₅)₂ (**е**); A = NHCH₂C₆H₅ (**ж**) **4 а-ж**.

Взаимодействием этилендиамина с двумольным количеством фосфониевой соли **1** был получен продукт N,N' -диалкилирования **5**, щелочной гидролиз которого *трет*-бутилатом калия в ТГФ привел к соответствующему бисфосфорильному соединению **6** по схеме:



Таким образом, в результате проведенных исследований разработан приемный препаративный способ получения дифенил-2-(O- и N-замещенных)пропилфосфорильных соединений на базе доступного аллилтрифенилфосфоний бромида.

Экспериментальная часть

Аллилтрифенилфосфоний бромид (**1**) синтезирован по известной методике [8]. Все реакции проводили в 50 мл трехтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и газопроводящей трубкой. Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P регистрировали на спектрометре «Varian Mercury-300» (300.077 МГц для протонов, 121.47 МГц ^{31}P) при 303 К, используя в качестве растворителя $\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$ 1/3. Химические сдвиги ^1H и ^{31}P приведены относительно ТМС и 85% H_3PO_4 в качестве внутреннего стандарта, соответственно.

Трифенил-2-(метокси)пропилфосфоний бромид (3а). Смесь 1.5 г (3.9 ммоль) соли **1** и 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина в 15 мл метанола нагревали при 60°C в течение 7 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс.эфиром и высушили в вакууме. Получили 1.3 г (80.3%) соли **3а** с т. пл. 193°C. Найдено, %: С 63.95; Н 6.02; Вг 19.51; Р 7.24. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{BrOP}$. Вычислено, %: С 63.61; Н 5.78; Вг 19.28; Р 7.47. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.4 (д,д 3Н, CH_2CH_3 , $J_1 = 6.1$, $J_2 = 3.0$); 2.79 (с, 3Н, OCH_3); 3.4-3.53 (м, 1Н, CHCH_3); 3.92-4.18 (м, 2Н, P^+CH_2); 7.62-7.75 (м, 6Н, P^+Ph_3); 7.79-7.91 (м, 9Н, P^+Ph_3). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 29.41 (с).

Трифенил-2-(этокси)пропилфосфоний бромид (3б). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.5 г (3.9 ммоль) соли **1** и 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина в 15 мл этанола получили 1.4 г (83.7%) соли **3б** с т. пл. 194°C. Найдено, %: Вг 18.29; Р 7.58. $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{BrOP}$. Вычислено, %: Вг 18.65;

Р 7.23. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\Gamma\upsilon$): 0.73 (т, 3Н, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$, $J = 7.0$); 1.41 (д,д, 3Н, $\text{CHC}\underline{\text{H}}_3$, $J_1 = 5.9$, $J_2 = 3.1$); 2.50 (д,к, 1Н, OCH_2 , $J_1 = 8.9$, $J_2 = 7.0$); 3.38 (д,к, 1Н, OCH_2 , $J_1 = 8.9$, $J_2 = 7.0$); 3.55-3.59 (м, 1Н, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{CH}_3$); 4.02 (д,т, 1Н, P^+CH_2 , $J_1 = 15.5$, $J_2 = 10.9$); 4.19 (д,д,д, 1Н, P^+CH_2 , $J_1 = 15.5$, $J_2 = 13.8$, $J_3 = 3.5$); 7.67-7.74 (м, 6Н, P^+Ph_3); 7.80-7.90 (м, 9Н, P^+Ph_3) Спектр ЯМР ^{13}C ($\delta_{\text{с}}$, м.д., $\Gamma\upsilon$): 14.278 (с, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$); 19.32 (д, $\text{CHC}\underline{\text{H}}_3$, $J = 15.1$); 30.50 (д, $\text{P}^+\text{C}\underline{\text{H}}_2$, $J = 51.8$); 62.724 (с, $\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 69.66 (д, CH , $J = 6.6$); 119.70 (д, $3 \times 1\text{-C}_{\text{Ph}}$, $J = 86.5$); 129.38 (д, $3 \times 3\text{-,}5\text{-C}_{\text{Ph}}$, $J = 12.7$); 133.70 (д, $3 \times 2\text{-,}6\text{-C}_{\text{Ph}}$, $J = 10.4$); 134.00 (д, $3 \times 4\text{-C}_{\text{Ph}}$, $J = 3.0$). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 29.36 (с).

Трифенил-2-(пропокси)пропилфосфоний бромид (Зв). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.5 г (3.9 ммоль) соли **1** и 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина в 15 мл пропанола получили 1.5 г (87 %) соли **Зв** с т. пл. 195°C. Найдено, %: Br 17.79; P 6.68. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BrOP}$. Вычислено, %: Br 18.06; P 6.99. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\Gamma\upsilon$): 0.61 (т, 3Н, $\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$, $J = 7.4$); 1.06-1.18 (м, 2Н, $\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_3$); 1.41 (д,д, 3Н, $\text{CHC}\underline{\text{H}}_3$, $J_1 = 5.9$, $J_2 = 3.2$); 2.40 (д,т, 1Н, OCH_2 , $J_1 = 8.8$, $J_2 = 6.3$); 3.24 (д,т, 1Н, OCH_2 , $J_1 = 8.8$, $J_2 = 6.8$); 3.53-3.63 (м, 1Н, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{CH}_3$); 3.94-4.17 (м, 2Н, P^+CH_2); 7.66-7.74 (м, 6Н, P^+Ph_3); 7.79-7.89 (м, 9Н, P^+Ph_3). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 29.2 (с).

Трифенил-2-(изо-пропокси)пропилфосфоний бромид (Зг). Смесь 1.5 г (3.9 ммоль) соли **1** и 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина в 15 мл изо-пропанола нагревали при 78°C в течение 20 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс.эфиром и высушили в вакууме. Получили 1.2 г (69.5%) соли **Зг** с т.пл.194-196°C. Найдено, %: Br 18.24; P 6.78. $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{BrOP}$. Вычислено, %: Br 18.06; P 6.99. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\Gamma\upsilon$): 0.36 (д, 3Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}\underline{\text{H}}_3$, $J = 6.8$), 0.92(д, 3Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $J = 6.8$), 1.4 (д,д, 3Н, $\text{CHC}\underline{\text{H}}_3$, $J_1 = 6.0$, $J_2 = 3.1$); 3.42-3.55 (м, 1Н, $\text{C}\underline{\text{H}}(\text{CH}_3)_2$); 3.83-4.11 (м, 3Н, $\text{P}^+\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{C}\underline{\text{H}}$); 7.64-7.75 (м, 6Н, P^+Ph_3); 7.80-7.91 (м, 9Н, P^+Ph_3). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 30.1 (с).

Трифенил-2-(гексилокси)пропилфосфоний бромид (Зд). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.5 г (3.9 ммоль) соли **1** и 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина в 4 мл гексанола получили 1.1 г (58.2%) соли **Зд** с т.пл. 198-200°C. Найдено, %: Br 16.63; P 6.18. $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{BrOP}$. Вычислено, %: Br 16.49; P 6.39. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., $\Gamma\upsilon$): 0.86(т, 3Н, $(\text{CH}_2)_4\text{C}\underline{\text{H}}_3$, $J = 7.0$); 0.93-1.2 (м, 8Н, $(\text{C}\underline{\text{H}}_2)_4\text{CH}_3$); 1.42 (д,д, 3Н, $\text{CHC}\underline{\text{H}}_3$, $J_1 = 5.9$, $J_2 = 3.2$); 2.41 (д,т, 1Н, OCH_2 , $J_1 = 8.9$, $J_2 = 6.2$); 3.28 (д,т, 1Н, OCH_2 , $J_1 = 8.9$, $J_2 = 6.7$); 3.5-3.65 (м, 1Н, $\text{C}\underline{\text{H}}\text{CH}_3$); 3.93-4.18 (м, 2Н, P^+CH_2); 7.61-7.98 (м, 15Н, P^+Ph_3). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 29.22 (с).

Трифенил-2-(диэтиламино)пропилфосфоний бромид (Зе). Смесь 1.5 г (3.9 ммоль) соли **1**, 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина и 0.28 г (3.9 ммоль) диэтиламина в 15 мл ацетонитрила нагревали при 50°C в течение 10 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и высушили в вакууме. Получили 1.1 г (61.6%) соли **Зе**, спектры ЯМР ^1H и ^{31}P которой совпадают со спектрами известного образца [7].

Трифенил-2-(бензиламино)пропилфосфоний бромид (3ж). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.5 г (3.9 ммоль) соли **1**, 0.4 г (3.9 ммоль) триэтиламина и 0.42 г (3.9 ммоль) бензиламина кипячением в 15 мл ацетонитрила в течение 10 ч получили 1.56 г (81.6%) соли **3ж** с т.пл. 169-171°C. Найдено, %: Br 16.57; P 5.98. C₂₈H₂₉BrNP. Вычислено, %: Br 16.33; P 6.33. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., Гц): 1.4 (д,д, 3H, СНСН₃, J₁=6.2, J₂=3.1); 2.13 (ш, 1H, NH); 2.85 (д, 1H, NCH₂, J=8.5); 3.08-3.19 (м, 1H, СНСН₃); 3.74 (д, 1H, NCH₂, J=8.5); 3.8 (д,т, 1H, P⁺CH₂, J₁=15.4, J₂=10.8); 4.04 (д,д,д, 1H, P⁺CH₂, J₁=15.4, J₂=13.9, J₃=3.6); 6.64-6.78 (м, 2H, H-5,5, PhCH₂); 7.02-7.15 (м, 3H, H-2-4.6, PhCH₂); 7.6-7.7 (м, 6H, P⁺Ph₃); 7.72-7.90 (м, 9H, P⁺Ph₃). Спектр ЯМР ³¹P: δ 30.21 (с).

Дифенил-2-(метокси)пропилфосфиноксид (4а). К суспензии 1 г (2.4 ммоль) соли **3а** в 15 мл абс. ТГФ в токе сухого аргона при температуре -5-7°C добавили 0.54 г (4.8 ммоль) трет-бутилата калия. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 5 ч. Температуру реакционной смеси довели до комнатной, растворитель отфильтровали, остаток дважды экстрагировали абс. ТГФ. Из объединенных тетрагидрофурановых вытяжек удалили растворитель и высушили в вакууме. Получили 0.56 г (85.2%) фосфиноксида **4а**. Найдено, %: C 69.82; H 7.25; P 10.94. C₁₆H₁₉O₂P. Вычислено, %: C 70.07; H 6.93; P 11.31. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., Гц): 1.2 (д, 3H, СНСН₃, J = 6.6); 2.29 (д,д,д, 1H, РСН₂, J₁ = 15.0, J₂ = 10.2, J₃ = 5.4); 2.71 (д,д,д, 1H, РСН₂, J₁ = 15.0, J₂ = 11.8, J₃ = 7.3); 3.09 (с, 3H, ОСН₃); 3.58-3.68 (м, 1H, СНСН₃); 7.4-7.5 (м, 6H, PPh₂); 7.67-7.8 (м, 4H, PPh₂). Спектр ЯМР ³¹P: δ 31.3 (с).

Дифенил-2-(этокси)пропилфосфиноксид (4б). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.33 ммоль) соли **3б** и 0.52 г (4.66 ммоль) трет-бутилата калия в 15 мл абс. ТГФ получили 0.58 г (86.4%) фосфиноксида **4б**. Найдено, %: C 70.59; H 7.41; P 10.43. C₁₇H₂₁O₂P. Вычислено, %: C 70.83; H 7.29; P 10.76. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., Гц): 0.88 (т, 3H, ОСН₂СН₃, J = 7.0); 1.18 (д, 3H, СНСН₃, J = 6.7); 2.25 (д,д,д, 1H, РСН₂, J₁ = 15.1, J₂ = 10.1, J₃ = 5.3); 2.69 (д,д,д, 1H, РСН₂, J₁ = 15.1, J₂ = 11.6, J₃ = 7.2); 3.13 (д,к, 1H, ОСН₂, J₁ = 8.7, J₂ = 6.9); 3.22 (д,к, 1H, ОСН₂, J₁ = 8.7, J₂ = 6.9); 3.57-3.64 (м, 1H, СНСН₃); 7.41-7.53 (м, 6H, PPh₂); 7.69-7.8 (м, 4H, PPh₂). Спектр ЯМР ³¹P: δ 31.22 (с).

Дифенил-2-(пропокси)пропилфосфиноксид (4в). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.26 ммоль) соли **3в** и 0.52 г (4.6 ммоль) трет-бутилата калия в 15 мл абс. ТГФ получили 0.57 г (83.5%) фосфиноксида **4в**. Найдено, %: C 71.77; H 7.41; P 10.42. C₁₈H₂₃O₂P. Вычислено, %: C 71.52; H 7.62; P 10.26. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., Гц): 0.72(т, 3H, ОСН₂СН₂СН₃, J=7.0); 1.19 (д, 3H, СНСН₃, J=6.7); 1.21-1.32 (м, 2H, ОСН₂СН₂СН₃); 2.29 (д,д,д, 1H, РСН₂, J₁ = 15.0, J₂=10.2, J₃=5.4); 2.68 (д,д,д, 1H, РСН₂, J₁=15.0, J₂ = 11.7, J₃ = 7.4); 3.12 (д,т, 1H, ОСН₂, J₁ = 8.7,

$J_2 = 6.8$); 3.23 (д.т, 1Н, OCH_2 , $J_1 = 8.7$, $J_2 = 6.8$); 3.68-3.8 (м, 1Н, CHCH_3); 7.4 -7.52 (м, 6Н, PPh_2); 7.68-7.8 (м, 4Н, PPh_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 31.18(с).

Дифенил-2-(изо-пропокси)пропилфосфиноксид (4г). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.26 ммоль) соли **3г** и 0.52 г (4.6 ммоль) трет-бутилата калия в 15 мл абс. ТГФ получили 0.56 г (82.0%) фосфиноксида **4г**. Найдено, %: С 71.83; Н 7.91; Р 10.58. $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 71.52; Н 7.62; Р 10.26. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 0.8 (д, 3Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $J = 7.0$); 0.92 (д, 3Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$, $J = 7.0$); 1.2 (д, 3Н, CHCH_3 , $J = 6.8$); 2.28 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.1$, $J_2 = 10.0$, $J_3 = 5.3$); 2.62 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.1$, $J_2 = 11.8$, $J_3 = 7.3$); 3.48-3.58 (м, 1Н, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 3.83-3.94 (м, 1Н, CHCH_3); 7.4-7.53 (м, 6Н, PPh_2); 7.67-7.8 (м, 4Н, PPh_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 31.0(с).

Дифенил-2-(гексилокси)пропилфосфиноксид (4д). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.1 ммоль) **3д** и 0.47 г (4.2 ммоль) трет-бутилата калия в 15 мл абс. ТГФ получили 0.58 г (80.3%) фосфиноксида **4д**. Найдено, %: С 73.54; Н 8.12; Р 9.33. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 73.26; Н 8.43; Р 9.01. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 0.87(т, 3Н, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, $J = 7.0$); 1.12-1.24 (м, 8Н, $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$); 1.27 (д, 3Н, CHCH_3 , $J = 6.7$); 2.29 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.0$, $J_2 = 10.2$, $J_3 = 5.2$); 2.68 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.0$, $J_2 = 11.6$, $J_3 = 7.2$); 3.15-3.2 (м, 1Н, OCH_2); 3.22-3.3 (м, 1Н, OCH_2); 3.68-3.8 (м, 1Н, CHCH_3); 7.4 -7.54 (м, 6Н, PPh_2); 7.67-7.8 (м, 4Н, PPh_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 31.2(с).

Дифенил-2-(диэтиламино)пропилфосфиноксид (4е). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.2 ммоль) соли **3е** и 0.49 г (4.4 ммоль) трет-бутилата калия в 15 мл абс. ТГФ получили 0.58 г (83.7%) фосфиноксида **4е**. Найдено, %: С 72.06; Н 8.51; Р 9.49. $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OP}$. Вычислено, %: С 72.38; Н 8.29; Р 9.84. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 0.82(т, 6Н, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J = 7.1$); 1.01 (д, 3Н, CHCH_3 , $J = 6.8$); 2.18 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.1$, $J_2 = 10.3$, $J_3 = 5.3$); 2.33 (к, 4Н, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $J = 7.1$); 2.52 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.1$, $J_2 = 11.5$, $J_3 = 7.3$); 3.2 (м, 1Н, CHCH_3); 7.41-7.52 (м, 6Н, PPh_2); 7.7-7.81 (м, 4Н, PPh_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 32.78(с).

Дифенил -2-(бензиламино)пропилфосфиноксид (4ж). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.04 ммоль) соли **4ж** и 0.46 г (4.08 ммоль) трет-бутилата калия в 15 мл абс. ТГФ получили 0.59 г (83.1%) фосфиноксида **4ж**. Найдено, %: С 75.26; Н 6.72; Р 8.42. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NOP}$. Вычислено, %: С 75.64; Н 6.88; Р 8.88. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Гц): 1.14 (д,д, 3Н, CHCH_3 , $J_1 = 6.2$, $J_2 = 0.9$); 2.35 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.0$, $J_2 = 10.0$, $J_3 = 5.3$); 2.50 (д,д,д, 1Н, PCH_2 , $J_1 = 15.0$, $J_2 = 11.6$, $J_3 = 7.3$); 2.50 (ш, 1Н, NH); 2.90-3.04 (м, 1Н, CHCH_3); 3.60 (д, 1Н, PhCH_2 , $J = 13.5$); 3.71 (д, 1Н, PhCH_2 , $J = 13.5$); 7.10-7.23 (м, 5Н, Ph); 7.41-7.52 (м, 6Н, PPh_2); 7.71-7.79 (м, 4Н, PPh_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 33.87 (с).

N,N'-Бис(трифенилизопропилфосфонобромидо)этилендиамин (5). Смесь 1 г (2.6 ммоль) соли **1**, 0.26 г (2.6 ммоль) триэтиламина и 0.08 г (1.3 ммоль)

этилендиамин в 20 мл хлороформа перемешивали при комнатной температуре в течение 10 ч. Хлороформ удалили, остаток промыли бензолом, абс.эфиром и перекристаллизовали из смеси CH_2Cl_2 /этилацетат. Получили 0.8 г (74.5%) соли с т. пл. 158-160°C. Найдено, %: Br 19.59; P 7.28. $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: Br 19.37; P 7.51. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Γ и, в CF_3COOD): 1.1 (уш. д, 6H, CHCH_3 , $J = 6.3$), 3.15(с, 1H, NH), 3.51(с, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.83-4.0(м, 2H, CHCH_3), 4.14-4.3 (д, д, д 2H, P^+CH_2 , $J_1 = 15.1$, $J_2 = 11.7$, $J_3 = 6.3$), 4.32-4.48 (д, д, д 2H, P^+CH_2 , $J_1 = 15.1$, $J_2 = 12.3$, $J_3 = 7.5$), 7.7-7.81 (м, 12H, P^+Ph_3), 7.72-8.0(м, 18H, P^+Ph_3), 12.39 (ш, 1H, N^+H). Спектр ЯМР ^{31}P , δ 26.52(с).

N,N' -Бис(дифенилизопропилфосфорил)этилендиамин (6). К суспензии 0.8 г (0.97 ммоль) соли **5** в 15 мл абс. ТГФ в токе сухого аргона при температуре -5-7°C добавили 0.22 г (1.94 ммоль) трет-бутилата калия. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 5 ч. Температуру реакционной смеси довели до комнатной, растворитель отфильтровали, остаток дважды экстрагировали абс. ТГФ. Из объединенных тетрагидрофурановых вытяжек удалили растворитель и высушили в вакууме. Получили 0.42 г (79.6%) фосфиноксида **6**. Найдено, %: C 70.24; H 7.03; P 13.61. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: C 70.59; H 6.99; P 13.39. Спектр ЯМР ^1H (δ , м.д., Γ и): 1.08 (уш. д, 6H, CHCH_3 , $J = 6.2$); 1.92 (ш, 2H, NH); 2.25 (д, д, д, 2H, PCH_2 , $J_1 = 15.1$, $J_2 = 10.6$, $J_3 = 6.2$); 2.34-2.55 (м, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ и PCH_2); 2.90 (м, 2H, CHCH_3); 7.40-7.52 (м, 12H, PPh_2); 7.73-7.82 (м, 8H, PPh_2). Спектр ЯМР ^{31}P : δ 31.37 (с).

2-Օ- ԵՎ N-ՖՈՒՆԿՅՈՆՆԱԿ ՏԵՂԱԿԱԿԱԾ ՊՐՈՊԻԼԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Մ. Ժ. ՆՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Մ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իրականացվել է պլիլոտիֆենիլֆոսֆոնիլում բրոմիդից մի շարք 2-Օ- և N-ֆունկցիոնալ տեղակալված պրոպիլլոտիֆենիլֆոսֆոնիլումային աղերի սինթեզը: Ուսումնասիրվել է ստացված թթվածին և ազոտ պարունակող չորրորդային ֆոսֆոնիլումային աղերի հիմնային հիդրոլիզը տետրահիդրոֆոլրանում՝ կալիումի արետ-բուտիլատի ազդեցությամբ, որը բերում է 2-(Օ- և N-պլիլ)պրոպիլլոտիֆենիլֆոսֆինօքսիդների առաջացմանը բարձր ելքերով:

SYNTHESIS OF 2-O- AND N-FUNCTIONALLY SUBSTITUTED PROPYLDIPHENYLPHOSPHINE OXIDES

M. Zh. OVAKIMYAN, G. Ts. GASPARYAN and M. R. GRIGORYAN

The Scientific Technological Centre
of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyun Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: meri-grigoryan19@rambler.ru

The synthesis of some 2-O- and N-functionally substituted propyltriphenylphosphonium salts from allyltriphenylphosphonium bromide is realized. By alkaline hydrolysis of the obtained oxygen- and nitrogen-containing quaternary phosphonium salts under the action of potassium *tert*-butylate in tetrahydrofuran diphenyl-2-(O- and N-alkyl)propylphosphine oxides are obtained in high yields.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Hartley F.R., Wiley Ed. // Chem. of Organophosphorus Compounds, 1992, v. 2, p. 521.*
- [2] *Mikami K., Yamaoka M. // Tetrahedron Lett., 1998, v. 39, p. 4501.*
- [3] *Цветков Е.Н., Бондаренко Н.А., Малахова И.Г., Кабачник М.И. // ЖОХ, 1985, т. 55, №1, с. 11.*
- [4] *Хачатрян Р.А., Лулукян Р.К., Овсепян С.А., Инджикян М.Г. // Арм.хим.ж., 1985, т. 38, №6, с. 377.*
- [5] *Ovakimyan M.Zh., Gasparyan G.Ts., Poghosyan A.S., Grigoryan M.R., Bichakchyan A.S. / International Conference «Frontiers in Chemistry», Armenia, 2013, PS 191.*
- [6] *Мизрах Л.И., Полонская Л.Ю. // ЖОХ, 1989, т. 59, с. 1459.*
- [7] *Несмеянов Н.А., Микულიшина В.В., Харитонов В.Г., Петровский П.В., Реутов О.А. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1989, №5, с. 1182.*
- [8] *Patricia Tarpey Keough and Martin Grayson // J.Org.Chem., 1964, v. 29, №3, p. 631.*