

# РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К $\alpha,\beta$ – НЕПРЕДЕЛЬНЫМ ДИФЕНИЛФОСФОРИЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

© 2020 г. М. Ж. Овакимян, Г. Ц. Гаспарян, А. С. Погосян, А. С. Бичахчян\*, Л. В. Дердзян

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии НАН Республики Армения,  
Институт органической химии, 0014, Республика Армения, г. Ереван, пр. Азатутян 26  
\*e-mail: arpenikb@mail.ru

Поступила в редакцию 18 сентября 2019 г.  
После доработки 20 ноября 2019 г.  
Принята к публикации 22 ноября 2019 г.

Разработаны способы синтеза проп-1-енилдифенилфосфиноксида и циклогекс-1-енилдифенилфосфиноксида щелочным гидролизом соответствующих проп-1-енилтрифенилфосфоний бромида и циклогекс-1-енилтрифенилфосфоний бромида. Бромированием винилдифенилфосфиноксида, проп-1-енилдифенилфосфиноксида и циклогекс-1-енилдифенилфосфиноксида избыточным количеством брома получены соответствующие 1,2-дибромпроизводные. Дегидробромированием 1,2-дибромэтилдифенилфосфиноксида и 1,2-дибромпропилдифенилфосфиноксида гидроксидом натрия синтезированы 1-бромвинилдифенилфосфиноксид и 1-бромпроп-1-енилдифенилфосфиноксид. Изучены реакции присоединения к 1-бромвинилдифенилфосфиноксиду и 1-бромпроп-1-енилдифенилфосфиноксиду брома и метанола.

**Ключевые слова:** бромирование, дегидробромирование, нуклеофильное и электрофильное присоединение, дифенилфосфорильные соединения, фосфиноксиды, радикальное галогенирование.

**DOI:** 10.31857/S0514749220010152

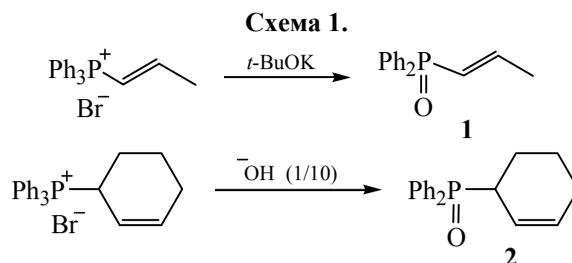
К одному из важнейших классов соединений ковалентного атома фосфора(V) относятся оксиды третичных фосфинов, которые широко применяются в качестве комплексообразователей, экстрагентов солей металлов, мономеров и т.д. Известно, что наличие в молекуле фосфиноксида функциональных групп, способных образовывать координационные связи с ионом металла, повышает эффективность и избирательность комплексообразования [1]. Исходя из этого, в настоящей работе с целью получения функционально замещенных дифенилфосфорильных соединений изучены особенности взаимодействия  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных дифенилфосфиноксидов с электрофильными и нуклеофильными реагентами.

Объектами исследований явились синтезированные нами проп-1-енилдифенилфосфиноксид (1) и циклогекс-1-енилдифенилфосфиноксид (2), соответственно, а также известный винилдифенилфосфиноксид (3) [2].

Синтез фосфиноксида 1, в отличие от метода [3], осуществлен взаимодействием проп-1-енилтрифенилфосфоний бромида с *трет*-бутилатом калия в ТГФ при  $-5^{\circ}\text{C}$  с выходом, несколько превышающим 60% (схема 1). Фосфиноксид 2 синтезирован с высоким выходом щелочным гидролизом трифенилциклогекс-1-енилфосфоний бромида, полученного прототропной изомеризацией трифенилциклогекс-2-енилфосфоний бромида [4] 10-кратным избытком 25%-ного водного раствора едкого натра в отсутствие растворителя.

Нами ранее было установлено, что трифенилфосфоний бромид и трибутилфосфоний бромид, содержащие группы аллильного типа, легко подвергаются бромированию по  $\beta,\gamma$ -двойной связи молекулярным бромом в холодных условиях ( $-5\div 0^{\circ}\text{C}$ ) с образованием соответствующих 2,3-дибромпроизводных с высокими выходами [5, 6].

С другой стороны, показано, что изомерные фосфониевые соли, содержащие  $\alpha,\beta$ -непределённую



группу, в тех же условиях не присоединяют молекулу брома по  $\alpha,\beta$ -двойной связи. Такое различие в свойствах аллилфосфониевых и пропенилфосфониевых солей в отношении электрофильного реагента, в частности, брома, обусловлено, по-видимому,  $\pi$ - $d$  сопряжением  $\alpha,\beta$ -непредельной группы с  $d$ -орбиталью атома фосфора, создающим на  $\beta$ -углеродном атоме пропенилфосфониевой соли частичный положительный заряд, препятствующий атаке электрофила.

В настоящей работе показано, что, в отличие от  $\alpha,\beta$ -непредельных фосфониевых солей, дифенилфосфорильные соединения, содержащие  $\alpha,\beta$ -непредельные группы, в частности, фосфиноксиды **1**, **2** и **3**, легко бромруются при комнатной температуре избытком брома в хлороформе с образованием 1,2-дибромпропилдифенилфосфиноксида (**4**), 1,2-дибромциклогексилдифенилфосфиноксида (**5**) и 1,2-дибромэтилдифенилфосфиноксида (**6**) с выходами 87.8, 60.3 и 74%, соответственно. Установлено, что бромирование фосфиноксида **2** в присутствии ката-

литических количеств  $\text{CuBr}_2$  приводит к повышению выхода продукта до 86%.

Следует отметить, что в литературе описан метод радикального бромирования фосфиноксида **3** (схема 2) [7].

Наблюдающееся различие в свойствах фосфиноксидов и фосфониевых солей, содержащих  $\alpha,\beta$ -двойную связь, обусловлено, по всей вероятности, значительно большей электроотрицательностью фосфониевого катиона по сравнению с фосфорильной группой, препятствующей атаке электрофила по  $sp^2$ -гибризованному атому углерода.

Полученные фосфиноксиды **4** и **6** дегидробромировали (схема 3) двукратным количеством гидроксида натрия в соответствующие 1-бромвинилдифенилфосфиноксид (**7**) и 1-бромпроп-1-енилдифенилфосфиноксид (**8**) с высокими выходами. В отличие от указанных фосфиноксидов **4** и **6**, фосфиноксид **5** не дегидробромруется под действием ряда оснований, в частности,

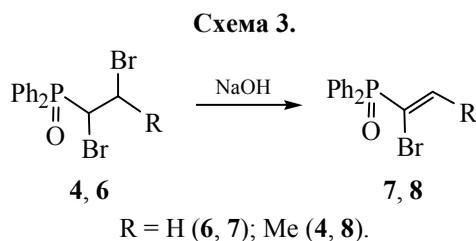
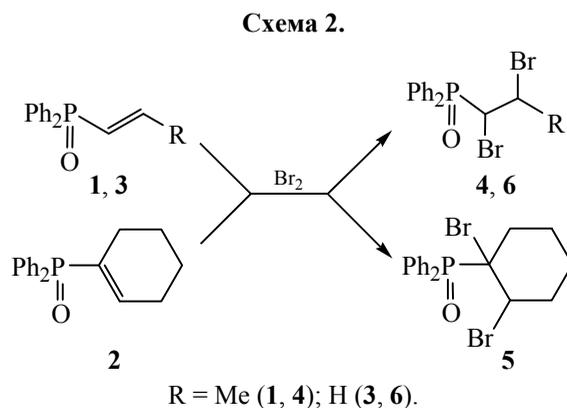


Схема 4.

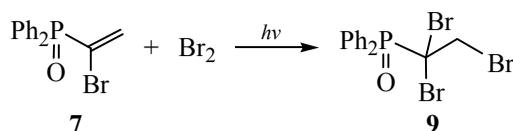
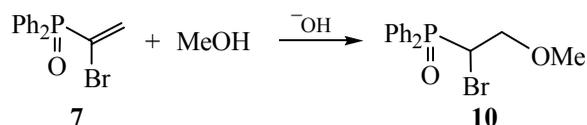


Схема 5.



триэтиламина, карбоната натрия, гидроксида натрия, как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Известно, что на базе дифенилвинилфосфиноксида синтезированные 1-бром(хлор)винилфосфиноксиды [7] легко вовлекаются в реакции нуклеофильного присоединения [8].

Нами же была изучена реакция 1-бромвинилдифенилфосфиноксида (7) с молекулярным бромом в хлороформном растворе при комнатной температуре с образованием продукта бромирования – фосфиноксида 9 – с выходом всего 25%. Однако проведением той же реакции в условиях радикального галогенирования был получен продукт бромирования, 1,1,2-трибромэтилдифенилфосфиноксид (9), с количественным выходом (схема 4).

Фосфиноксид 7 был вовлечен также в реакцию нуклеофильного присоединения с метанолом в присутствии гидроксида натрия, приводящую к 1-бром-2-метоксиэтилдифенилфосфиноксиду (10) с количественным выходом (схема 5).

Нами изучены также реакции фосфиноксида 1 с бромом в метаноле и с метанолом в присутствии основания. Показано, что взаимодействие фосфиноксида 1 с бромом в метаноле приводит к обра-

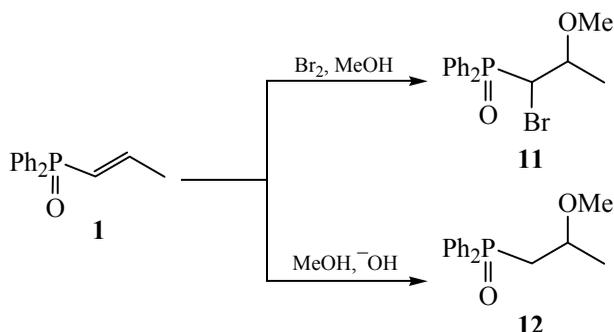
зованию продукта сопряженного присоединения  $\text{MeOBr}$  – 1-бром-2-метоксипропилдифенилфосфиноксида (11), а реакцией того же оксида 1 с метанолом в присутствии гидроксида натрия получен 2-метоксипропилдифенилфосфиноксид (12) по схеме 6.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  снимали на спектрометре Varian Mercury-300 (изготовленном в США) [300.08 ( $^1\text{H}$ ) и 121.47 ( $^{31}\text{P}$ ) МГц] при 303 К, используя в качестве растворителя смесь  $\text{DMSO-}d_6$ – $\text{CCl}_4$  (1:3).  $\text{DMSO-}d_6$  (D, 99.9%) приобретен в изотопной лаборатории Кембриджского университета. Химические сдвиги приведены относительно ТМС ( $^1\text{H}$ ) и 85%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $^{31}\text{P}$ ).

**Проп-1-енилдифенилфосфиноксид (1).** К суспензии 5.96 г (15 ммоль) проп-1-енилтрифенилфосфоний бромида в 30 мл абсолютного ТГФ в токе аргона при температуре  $-5^\circ\text{C}$  при перемешивании добавляли 3.5 г (31 ммоль) *трет*-бутилата калия. Через 3 ч температуру реакционной смеси доводили до комнатной, органический слой декантировали, остаток промывали абсолютным ТГФ. Из объединенных тетрагидрофурановых экстрак-

Схема 6.



тов растворитель отгоняли в вакууме, остаток перекристаллизовывали из циклогексана. Выход 2.35 г (64.7%), белые кристаллы, т.пл. 105–107°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.01 д.т (3H, Me,  $^1J$  6.6,  $^2J$  1.9 Гц), 6.38 д.д.к (1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^1J$  24.3,  $^2J$  16.8,  $^3J$  1.7 Гц), 6.63 д.д.к (1H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $^1J$  19.6,  $^2J$  16.8,  $^3J$  6.6 Гц), 7.39–7.54 м (6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.56–7.71 м (4H,  $\text{PPh}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 19.72 д ( $J_{\text{PC}}$  18.4 Гц), 123.9 д ( $J_{\text{PC}}$  102.2 Гц), 127.77 д ( $J_{\text{PC}}$  11.9 Гц), 130.45 д ( $J_{\text{PC}}$  9.7 Гц), 130.7 д ( $J_{\text{PC}}$  2.6 Гц), 131.09 д ( $J_{\text{PC}}$  2.5 Гц), 131.25 д ( $J_{\text{PC}}$  9.6 Гц), 133.75 д ( $J_{\text{PC}}$  102.5 Гц), 145.87 д ( $J_{\text{PC}}$  2.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.23. Найдено, %: C 74.79; H 5.83; P 12.55.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{OP}$ . Вычислено, %: C 74.38; H 6.20; P 12.81.

**Циклогекс-1-енилдифенилфосфиноксид (2).** Смесь 1 г (2.4 ммоль) циклогекс-1-енилтрифенилфосфоний бромида и 3.8 г (24 ммоль) 25%-ного водного раствора едкого натрия нагревали на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Температуру реакционной смеси доводили до комнатной и экстрагировали бензолом. Органический экстракт промывали водой, сушили над  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.58 г (85.7%), белые кристаллы, т.пл. 173–175°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.60–1.75 м (4H, 4,5- $\text{CH}_2$ ), 2.02–2.28 м (4H, 3,6- $\text{CH}_2$ ), 6.29 уш.д (1H,  $=\text{CH}$ , циклогекс.,  $J_{\text{PH}}$  20.1 Гц), 7.40–7.68 м (10H,  $\text{PPh}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 20.98, 21.53 д ( $J_{\text{PC}}$  8.3 Гц), 23.9 д ( $J_{\text{PC}}$  9.3 Гц), 25.65 д ( $J_{\text{PC}}$  14.5 Гц), 127.68 д ( $J_{\text{PC}}$  2.5 Гц), 127.82 д ( $J_{\text{PC}}$  4.5 Гц), 127.92 д ( $J_{\text{PC}}$  5.7 Гц), 130.85 д ( $J_{\text{PC}}$  3.2 Гц), 131.07 д ( $J_{\text{PC}}$  2.5 Гц), 131.15 д ( $J_{\text{PC}}$  5.1 Гц), 131.3 д ( $J_{\text{PC}}$  3.2 Гц), 141.34 д ( $J_{\text{PC}}$  8.2 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.д.: 27.79. Найдено, %: C 76.23; H 7.01; P 10.78.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{OP}$ . Вычислено, %: C 76.59; H 6.74; P 10.99.

**1,2-Дибромпропилдифенилфосфиноксид (4).** К раствору 0.82 г (3.4 ммоль) фосфиноксида **1** в 12 мл безводного хлороформа при комнатной температуре и перемешивании прикапывали 1 г (6.8 ммоль) брома. После перемешивания в течение 3 ч к реакционной смеси добавляли 20 мл хлороформа, избыток брома нейтрализовали насыщенным раствором сульфита натрия, органический слой отделяли, последовательно промывали насыщенными растворами бикарбоната натрия, хлорида натрия. Хлороформный слой отделяли, сушили над  $\text{MgSO}_4$ , растворитель отгоняли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром и сушили в вакууме. Выход 1.2 г (87.8%), желтые кристаллы, т.пл. 135–136°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.84 д

(3H, Me,  $J$  6.6 Гц), 4.42 к.д.д (1H,  $\text{CHBr}-\text{CHBrMe}$ ,  $^1J$  4.7,  $^2J$  2.2,  $^3J$  6.6 Гц), 5.54 д.д (1H,  $\text{CHBr}-\text{CHBrMe}$ ,  $^1J$  2.7,  $^2J$  2.2 Гц), 7.41–7.62 м (6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.93–8.06 м (4H,  $\text{PPh}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.д.: 26.2. Найдено, %: C 44.45; H 4.11; Br 39.57; P 8.06.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: C 44.78; H 3.73; Br 39.80; P 7.71.

**1,2-Дибромциклогексилдифенилфосфин-оксид (5).** а. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1.68 г (6 ммоль) фосфиноксида **2** и 1.9 г (12 ммоль) брома в 20 мл безводного хлороформа получали 1.6 г (60.3%) фосфиноксида **5** в виде 2-х диастереомеров с т.пл. 174–178°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.53–2.89 м (8H, 4 $\text{CH}_2$ ), 4.37–4.44 м и 4.46–4.54 м (1H,  $\text{CHBr}$ ), 7.38–7.65 м (6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.83–7.97 м (2H,  $\text{PPh}_2$ ), 8.14–8.26 м (2H,  $\text{PPh}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.д.: 30.12 и 30.76. Найдено, %: C 49.15; H 4.58; Br 35.77; P 7.36.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: C 48.87; H 4.29; Br 36.19; P 7.01.

б. Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.4 г (1.4 ммоль) фосфиноксида **2**, 0.5 г (2.8 ммоль) брома и 0.16 г (0.7 ммоль)  $\text{CuBr}_2$  в 12 мл безводного хлороформа получали 0.53 г (85.7%) фосфиноксида **5** в виде одного диастереомера с т.пл. 175–177°C (бензол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.53–2.89 м (8H, 4 $\text{CH}_2$ ), 4.47–4.49 м (1H,  $\text{CHBr}$ ), 7.39–7.66 м (6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.87–7.96 м (2H,  $\text{PPh}_2$ ), 8.16–8.27 м (2H,  $\text{PPh}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 19.06, 19.9 д ( $J_{\text{PC}}$  7.5 Гц), 27.96, 31.5 д ( $J_{\text{PC}}$  5.0 Гц), 51.6, 68.3 д ( $J_{\text{PC}}$  69.4 Гц), 127.27 д ( $J_{\text{PC}}$  11.9 Гц), 127.76 д ( $J_{\text{PC}}$  11.6 Гц), 129.2 д ( $J_{\text{PC}}$  99.3 Гц), 130.98 д ( $J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 131.46 д ( $J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 131.75 д ( $J_{\text{PC}}$  103.4 Гц), 132.13 д ( $J_{\text{PC}}$  7.9 Гц), 132.24 д ( $J_{\text{PC}}$  7.9 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.д.: 30.76. Найдено, %: C 49.17; H 4.71; Br 35.87; P 7.43.  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{OP}$ . Вычислено, %: C 48.87; H 4.29; Br 36.19; P 7.01.

**1,2-Дибромэтилдифенилфосфиноксид (6).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.3 г (1.3 ммоль) фосфиноксида **3** и 0.42 г (2.6 ммоль) брома в 12 мл безводного хлороформа получали 0.37 г (74%) фосфиноксида **6** с т.пл. 150–151°C. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.64 д.д.д [1H,  $\text{CHBr}-\text{C}(\text{H}_a)\text{H}_b\text{Br}$ ,  $^1J$  11.6,  $^2J$  10.8,  $^3J$  4.8 Гц], 3.91 д.д.д [1H,  $\text{CHBr}-\text{C}(\text{H}_a)\text{H}_b\text{Br}$ ,  $^1J$  11.6,  $^2J$  5.9,  $^3J$  3.0 Гц], 5.43 д.д.д [1H,  $\text{CHBr}-\text{C}(\text{H}_a)\text{H}_b\text{Br}$ ,  $^1J$  10.8,  $^2J$  3.0,  $^3J$  2.1 Гц], 7.38–7.60 м (6H,  $\text{PPh}_2$ ), 7.90–8.01 м (4H,  $\text{PPh}_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м.д.: 32.24 д ( $J_{\text{PC}}$  5.0 Гц), 46.59 д ( $J_{\text{PC}}$  61.1 Гц), 127.84 д ( $J_{\text{PC}}$  12.4 Гц), 128.29 д ( $J_{\text{PC}}$  11.8 Гц), 130.8 д ( $J_{\text{PC}}$  9.4 Гц), 130.96 д ( $J_{\text{PC}}$  9.4 Гц), 131.55 д ( $J_{\text{PC}}$  2.8 Гц), 131.71 д ( $J_{\text{PC}}$  2.7 Гц), 133.37 д ( $J_{\text{PC}}$  8.8 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ ,  $\delta$ , м.д.: 27.74. Найдено,

но, %: С 42.98; Н 3.16; Вг 41.59; Р 7.71.  $C_{14}H_{13}Br_2OP$ . Вычислено, %: С 43.29; Н 3.35; Вг 41.24; Р 7.99.

**1-Бромвинилдифенилфосфиноксид (7).** Смесь 0.25 г (0.64 ммоль) фосфиноксида **6** и 0.052 г (1.3 ммоль) гидроксида натрия в 12 мл абсолютного бензола перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч. Бензол отфильтровывали, осадок промывали абсолютным бензолом  $2 \times 10$  мл. Объединенные органические экстракты сушили над  $MgSO_4$ , растворитель отгоняли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.14 г (70.2%), белые кристаллы, т.пл. 70–74°C. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 6.65 д.д [1H,  $SVr=C(H_a)H_b$ ,  $^1J$  29.7,  $^2J$  2.1 Гц], 6.77 д.д [1H,  $SVr=C(H_a)H_b$ ,  $^1J$  12.4,  $^2J$  2.1 Гц], 7.50–7.65 м (6H,  $PPh_2$ ), 7.71–7.79 (4H,  $PPh_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 125.5 д ( $J_{PC}$  93.3 Гц), 128.0 д ( $J_{PC}$  12.4 Гц), 129.2 д ( $J_{PC}$  108.6 Гц), 131.5 д ( $J_{PC}$  9.8 Гц), 131.6, 131.9 д ( $J_{PC}$  2.8 Гц), 134.5 д ( $J_{PC}$  10.5 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta$ , м.д.: 24.74. Найдено, %: С 54.48; Н 4.26; Вг 25.87; Р 10.42.  $C_{14}H_{12}BrOP$ . Вычислено, %: С 54.72; Н 3.91; Вг 26.06; Р 10.09.

**1-Бромпроп-1-енилдифенилфосфиноксид (8).** Смесь 0.31 г (0.77 ммоль) фосфиноксида **4** и 0.06 г (1.5 ммоль) гидроксида натрия в 15 мл безводного ТГФ кипятили в течение 3 ч. Дальнейшую обработку проводили аналогично предыдущему синтезу. Выход 0.22 г (89%) в виде смеси 2 геометрических изомеров  $E/Z = 2/1$ . Синтезированные изомеры гигроскопичные. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 2.02 д.д (3H, Me,  $E$ -изомер,  $^1J$  6.6,  $^2J$  2.5 Гц), 2.16–2.21 м (3H, Me,  $Z$ -изомер), 7.05–7.17 м (1H,  $=CHMe$ ,  $E$ -изомер), 7.19–7.31 м (1H,  $=CHMe$ ,  $Z$ -изомер), 7.4–7.64 м (6H,  $PPh_2$ ), 7.71–7.86 (4H,  $PPh_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta$ , м.д.: 24.49/27.24 = 2/1. Найдено, %: С 56.38; Н 4.75; Вг 25.17; Р 9.94.  $C_{15}H_{14}BrOP$ . Вычислено, %: С 56.07; Н 4.36; Вг 24.92; Р 9.66.

**1,1,2-Трибромэтилдифенилфосфиноксид (9).** К интенсивно перемешиваемому раствору 0.54 г (1.8 ммоль) фосфиноксида **7** в 15 мл безводного хлороформа при  $h\nu$ -облучении ( $U$  500 Вт) прикапывали 0.35 г (2.2 ммоль) брома. Реакционную смесь кипятили в течение 6 ч, затем удаляли хлороформ, остаток промывали абсолютным эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.76 г (90.4%). Ситезированное соединение гигроскопичное. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 4.29 д (2H,  $CH_2Br$ ,  $J$  4.3 Гц), 7.49–7.7 м (6H,  $PPh_2$ ), 8.14–8.26 м (4H,  $PPh_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 43.20 д ( $J_{PC}$  8.7 Гц), 62.33 д ( $J_{PC}$  53.6 Гц), 127.25, 127.95 д ( $J_{PC}$  104.5 Гц), 128.03 д ( $J_{PC}$  12.2 Гц),

128.64, 132.43 д ( $J_{PC}$  2.9 Гц), 132.86 д ( $J_{PC}$  8.6 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta$ , м.д.: 29.37. Найдено, %: С 36.31; Н 2.86; Вг 51.13; Р 6.33.  $C_{14}H_{12}Br_3OP$ . Вычислено, %: С 35.97; Н 2.57; Вг 51.39; Р 6.64.

**1-Бром-2-метоксиэтилдифенилфосфиноксид (10).** Смесь 0.3 г (0.98 ммоль) фосфиноксида **7** и 0.04 г (0.98 ммоль) гидроксида натрия в 8 мл метанола перемешивали при комнатной температуре в течение 7 ч. Растворитель удаляли, остаток экстрагировали хлороформом и водой, органический слой сушили над  $MgSO_4$ . Хлороформ отгоняли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром и сушили в вакууме. Выход 0.31 г (93.3%). Ситезированное соединение гигроскопичное. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 3.25 с (3H, OMe), 3.67–3.81 м (2H, OCH<sub>2</sub>), 5.19–5.25 м (1H,  $CHBr$ ), 7.42–7.56 м (6H,  $PPh_2$ ), 7.88–7.96 м (4H,  $PPh_2$ ). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta$ , м.д.: 44.00 д ( $J_{PC}$  67.4 Гц), 57.79, 71.2 д ( $J_{PC}$  4.3 Гц), 127.7 д ( $J_{PC}$  12.2 Гц), 127.99 д ( $J_{PC}$  11.7 Гц), 130.71 д ( $J_{PC}$  9.2 Гц), 130.98 д ( $J_{PC}$  9.2 Гц), 131.1 д ( $J_{PC}$  104.6 Гц), 131.19 д ( $J_{PC}$  2.3 Гц), 131.29 д ( $J_{PC}$  3.1 Гц). Спектр ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta$ , м.д.: 26.85. Найдено, %: С 53.48; Н 5.01; Вг 23.18; Р 8.86.  $C_{15}H_{16}BrO_2P$ . Вычислено, %: С 53.09; Н 4.72; Вг 23.59; Р 9.14.

**2-Метоксипропилдифенилфосфиноксид (11).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.3 г (1.2 ммоль) фосфиноксида **1** и 0.05 г (1.2 ммоль) гидроксида натрия в 8 мл метанола дробным переосаждением получали 0.2 г (61%) фосфиноксида **11**. Ситезированное соединение гигроскопичное. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.21 д.д (3H, Me,  $^1J$  6.4,  $^2J$  1.0 Гц), 2.3 д.д.д [1H,  $PC(H_a)H_b$ ,  $^1J$  15.2,  $^2J$  9.1,  $^3J$  5.0 Гц], 2.71 д.д.д [1H,  $PC(H_a)H_b$ ,  $^1J$  15.2,  $^2J$  12.2,  $^3J$  7.7 Гц], 3.11 с (3H, OMe), 3.52–3.69 м (1H, CH), 7.4–7.51 м (6H,  $PPh_2$ ), 7.54–7.69 м (4H,  $PPh_2$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ ,  $\delta$ , м.д.: 26.97. Найдено, %: С 70.34; Н 6.59; Р 11.68.  $C_{16}H_{19}O_2P$ . Вычислено, %: С 70.07; Н 6.93; Р 11.31.

**1-Бром-2-метоксипропилдифенилфосфиноксид (12).** К раствору 0.3 г (1.2 ммоль) фосфиноксида **1** в 16 мл метанола прикапывали 0.4 г (2.4 ммоль) брома. Метанол удаляли в вакууме, остаток экстрагировали хлороформом и водой, органический слой сушили над  $MgSO_4$ . Растворитель отгоняли в вакууме и дробным переосаждением остатка получали 0.23 г (54.3%) фосфиноксида **12**. Полученное соединение гигроскопичное. Спектр ЯМР  $^1H$ ,  $\delta$ , м.д.: 1.27 д (3H, Me,  $J$  7.1 Гц), 3.19 с (3H, OMe), 3.18–3.49 м (1H,  $CHOMe$ ), 5.22–5.28 м (1H,  $CHBr$ ), 7.41–7.57 м (6H,  $PPh_2$ ), 7.90–8.03 м

(4H, PPh<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P, δ, м.д.: 25.59. Найдено, %: С 54.02; Н 4.86; Вг 23.01; Р 8.45. С<sub>16</sub>Н<sub>18</sub>ВгО<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 54.39; Н 5.09; Вг 22.66; Р 8.78.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русина М.Н., Поликарпов Ю.М., Ярошенко Г.Ф., Тимакова Л.М. *ЖОХ*. **1983**, *43*, 238–242.
2. Rabinowitz R., Pellon J. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4623–4626. doi 10.1021/jo01069a101
3. Collins D.J., Mollard S.A., Rose N., Swan J.M. *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 2365–2372. doi 10.1071/CH9742365
4. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Бичахчян А.С., Дердзян Л.В. *Хим. ж. Арм.* **2018**, *71*, 428–433.
5. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Бичахчян А.С., Багратян Р.Р., Дердзян Л.В., Тамазян Р.А., Айвазян А.Г. *ЖОХ*. **2017**, *87*, 1315–1319. [Ovakimyan M.Zh., Gasparyan G.Ts., Bichakhchyan A.S., Bagratyan R.R., Derdzyan L.V., Tamazyan R.A., Haivazyan A.G. *Russ. J. Gen. Chem.* **2017**, *87*, 1727–1730.] doi 10.1134/S1070363217080151
6. Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Бичахчян А.С., Погосян А.С., Дердзян Л.В. *Хим. ж. Арм.* **2018**, *71*, 589–595.
7. Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Поликарпов Ю.М., Юдина К.С. *Изв. АН СССР, Сер. хим.* **1962**, *9*, 1584–1589.
8. Pietrusiewicz K.M., Zablocka M. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1375–1411. doi 10.1021/cr00029a009

## Reactions of Electrophilic and Nucleophilic Addition to α,β-Unsaturated Diphenylphosphoryl Compounds

M. Zh. Ovakimyan, G. Ts. Gasparyan, A. S. Poghosyan,  
A. S. Bichakhchyan\*, and L. V. Derdzyan

*The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry NAS RAP, Institute of Organic Chemistry  
0014, Republic of Armenia, Yerevan, ul. Azatutyana 26*

\*e-mail: arpenikb@mail.ru

Received September 18, 2019; revised November 20, 2019; accepted November 22, 2019

Methods for the synthesis of prop- and cyclohex-1-enyl-diphenylphosphine oxides by alkaline hydrolysis of the corresponding prop- and cyclohex-1-enyl-triphenylphosphonium bromides have been developed. Bromination of vinyl-, prop- and cyclohex-1-enyl-diphenylphosphine oxides by excessive quantity of bromine resulted in the corresponding 1,2-dibromoderivatives. By dehydrobromination of 1,2-dibromo-ethyl- and -propyl-diphenylphosphine oxides by sodium hydroxide the 1-bromo-vinyl and -prop-1-enyl-diphenylphosphine oxides were synthesized. The addition reactions of bromine and methanol to 1-bromo-vinyl- and -prop-1-enyl-diphenylphosphine oxides have been studied.

**Keywords:** bromination, dehydrobromination, electrophilic and nucleophilic addition, diphenylphosphoryl compounds, phosphine oxides, radical halogenation