

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК 546.18

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФЕНИЛЭТИНИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА С ГИДРОКСИЛАМИНОМ. ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ ОКСИМОВ ТРИФЕНИЛФЕНИЛОКСОМЕТИЛФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Р. А. ХАЧАТРЯН, Р. Дж. ХАЧИКЯН, С. А. ЗАЛИНЯН, Г. А. ГЕВОРГЯН,
Н. В. КАРАМЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 20 II 2001

Уточнены имеющиеся в литературе данные по взаимодействию трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с гидроксиламином. Осуществлена гетероциклизация оксимов нескольких трифенилфенилоксометилфосфониевых солей. Установлено, что трифенил(п-этоксифенилоксометил)фосфонийбромид с гидроксиламином образует не оксим, а его таутомер с α,β -двойной связью.

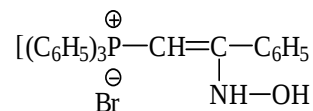
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

В предыдущих исследованиях нами было изучено взаимодействие с нуклеофилами трифенилфосфониевых солей с 3-фенилэтинильной, 3-фенилпропин-1-ильной, 3-фенилпропадиенильной и 3-фенилпропин-2-ильной группами [1,2]. В частности, было найдено, что первая соль под действием ди- и триалкилфосфитов образует фосфобетаины с отрицательным зарядом на кислороде и положительным ониевым центром [2].

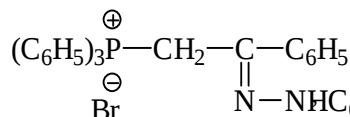
В литературе имеется большое число работ, посвященных электрофильным реакциям солей трифенилфенилэтинил- и пропин-1-илфосфония.

Норобу и Морита в числе других нуклеофилов изучено взаимодействие трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с гидроксиламином [3]. По

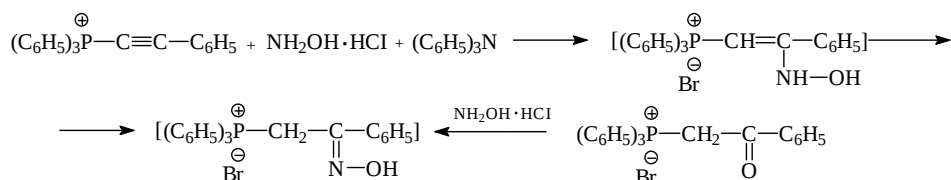
утверждению авторов, в результате ими был получен продукт присоединения:



Полученные нами ранее данные об образовании в аналогичной реакции с фенилгидразином соответствующего фенилгидразона



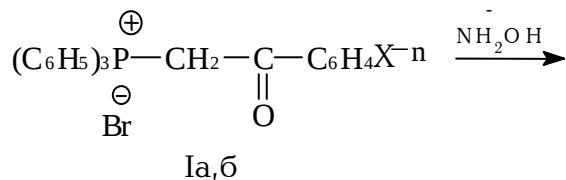
прототропного изомера продукта присоединения, побудили нас усомниться в строении соединения, полученного Норобу и Морита. И действительно, при тщательном повторении опыта авторов нами выделено не β -гидроксиламинопроизводное бромистого трифенил-2-фенилвинил-фосфония, а продукт его прототропной изомеризации с оксимной группировкой. Строение его четко подтверждается данными ЯМР ^1H и отсутствием депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом



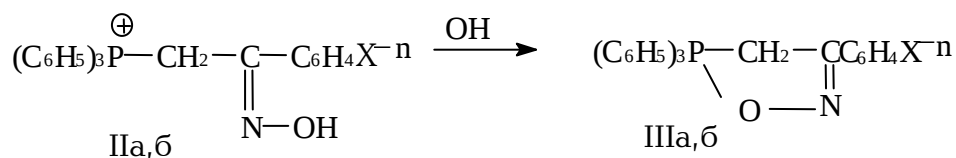
Гандлано и др. было найдено, что оксимы фосфониевых солей с фенилоксометильной группой под действием 1N водного раствора щелочи гетероциклизуются с образованием фосфопроизводных оксазола [4].

Тот же цикл, что из оксима трифенил(фенилоксометил) фосфоний бромид, был получен нами в описанных условиях и из продукта присоединения гидроксиламина к трифенилфенилэтинилфосфоний бромиду, что служит дополнительным доказательством его строения. Выход циклического продукта, в отличие от приведенных авторами 40%, составил 75%.

Нами осуществлена также гетероциклизация оксимов трифенил-*п*-хлор- и -*п*-фенил(фенилоксометил)фосфоний бромидов (IIa,б), полученных действием гидроксиламина на соответствующие кетофосфониевые соли Ia,б.

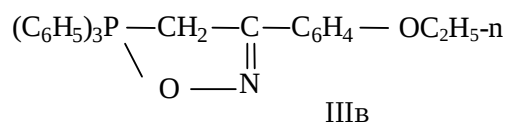
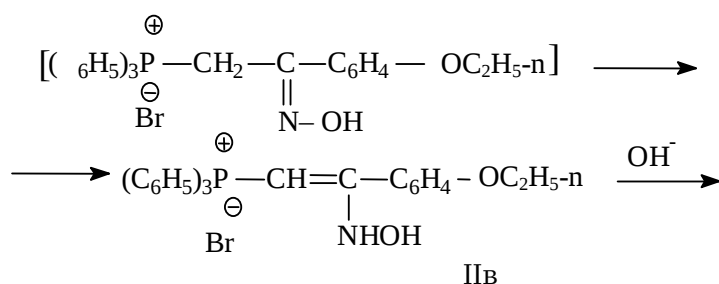
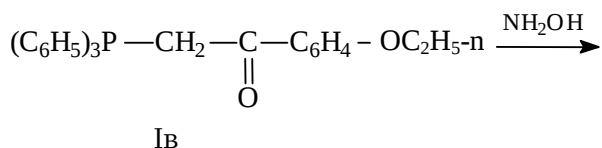


В случае *п*-этоксильной соли (Iв), в отличие от предыдущих случаев, реакция с гидроксиламином привела не к оксиму, а его таутомеру с α,β -



a) X=Cl, б) X=C₆H₅

непредельной группой (IIв). По-видимому, присутствие донорной этоксильной группы способствует перемещению двойной связи. Из этого продукта под действием водной щелочи также было получено циклическое производное с тремя гетероатомами в цикле.



Интересно, что гетероциклизация соединения IIв также сопровождается перемещением кратной связи из α,β - в β,γ -положение, что обусловлено, по всей вероятности, большей устойчивостью соответствующего цикла.

Для исключения теоретически возможной альтернативной бетаиновой формы сняты ЯМР ³¹P всех циклов, а также ранее синтезированного Гандлано и др. цикла с бромом в п-положении, в работе которых эти данные отсутствуют. Поглощения в спектрах в минусовой области ((-31)-(-34)м.д.) полностью подтверждают строение фосфопроизводных оксазола.

Данные элементного анализа и спектров ЯМР ^1H и ^{31}P соединений I-III

Соединение	Выход, %	Т.пл., °C	Найдено, % N (Br)	Вычислено, % N (Br)	ЯМР ^1H	ЯМР ^{31}P
I а	75	248	(16,15)	(16,01)	6,2д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 7,6-8,2м(19H, C_6H_5)	
I б	76	252	(15,01)	(14,89)	6,5д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 7,2-7,8м(24H, C_6H_5)	
I в	65	238	(15,73)	(15,84)	6,2д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 6,8м(2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$), 7,8- 7,9м(17H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 4,0кв(2H, OCH_2), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$; 1,3м(3H, CH_3) $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$	
II а	74	210	3,00 (15,53)	2,74 (15,28)	6,2д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=13,6\text{Гц}$; 7,6-8,2м(19H, C_6H_5), 12,3с(1H, OH)	
II б	85	228	2,62 (14,45)	2,53 (14,49)	5,3д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=14,8\text{Гц}$; 7,4-8м(24H, C_6H_5), 12,2с (1H, OH)	
II в	81	218	2,80 (15,56)	2,67 (15,38)	6,6 и 7,3д(1H, $\text{P}^+\text{CH}=\text{}$), $J_{\text{PH}}=9,6\text{Гц}$; 6,8м(2H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$), 7,8- 7,9м(17H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) 4,0кв(2H, OCH_2), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$; 1,3т(3H, CH_3), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$	
III а	86	150	3,41 (18,05)	3,25 (18,15)	3,6д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=12,8\text{Гц}$; 7,5-8,1м(19H, C_6H_5)	— 31,63
III б	90	147	3,00 (16,87)	2,97 (16,98)	3,6д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=12,7\text{Гц}$; 7,3-7,8м(24H, C_6H_5)	— 32,07
III в	78	156	3,22 (18,04)	3,18 (18,22)	3,6д(2H, P^+CH_2), $J_{\text{PH}}=12\text{Гц}$; 6,8-7,6м(19H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$), 1,4т(3H, CH_3), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$; 4,0т(2H, OCH_2), $J_{\text{HH}}=7,3\text{Гц}$	— 34,27

Четвертичные фосфониевые соли и их оксимы получены согласно прописям работы [4] для аналогичных соединений. Согласно [4] осуществлена и гетероциклизация. Выходы и физико-химические константы вновь синтезированных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

Взаимодействие трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с гидроксиламином. К раствору 1 г (0,0022 моля) фосфониевой соли в 10 мл метанола прибавили 0,6 г (0,006 моля) триэтиламина и 0,45 г (0,006 моля) гидрохлорида гидроксиламина. После 20-часового кипячения реакционной смеси растворитель отогнали, остаток промыли эфиром, затем обработали смесью воды и хлороформа. При этом образовался слой, не растворившийся ни в воде, ни в хлороформе. Его отделили, промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,3 г (30%) оксима трифенил(фенилоксометил)фосфоний бромида с т.пл. 212°C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. Найдено, %: N 2,82; Br⁻ 16,75. C₂₆H₂₃NOPBr. Вычислено, %: N 2,90; Br⁻ 17,05. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ, м.д.: 5,1д(2H, P-CH₂), 7,2-8м(19H, C₆H₅), 11,4с(1H, OH). Из хлороформного слоя после отгонки растворителя выделено 0,7 г неидентифицированного соединения. Найдено, %: N 2,85; Br⁻ 9,5. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD), δ, м.д.: 2,3д 7,2-8м(C₆H₅).

ՏՐԻՖԵՆԻԼՖԵՆԻԼԷԹԻՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴԻ ՓՈՆԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻԴՐՈՔՍԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ: ՏՐԻՖԵՆԻԼՖԵՆԻԼԷԹԻՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՕՔՍԻՄՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈՑԻԿԼԱՅՈՒՄԸ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ռ. Զ. ԽԱԶԻԿՅԱՆ, Ս. Ա. ԶԱԼԻՆՅԱՆ, Գ. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ,
Ն. Վ. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ճշգրտված են տրիֆենիլֆենիլէթինիլֆոսֆոնիում բրոմիդի և հիդրոքսիլամինի փոխազդեցության գրական տվյալները: Իրականացվել է մի շարք տրիֆենիլֆենիլօքսոմեթիլֆոսֆոնիումային աղերի օքսիմների հետերոցիկլացումը: Հաստատված է, որ տրիֆենիլ(պէթոքսիֆենիլօքսոմեթիլ)ֆոսֆոնիում բրոմիդը հիդրոքսիլամինի հետ առաջացնում է ոչ թե օքսիմ, այլ նրա α,β -կրկնակի կապով տաուտոմերը:

**INTERACTION OF TRIPHENYLPHENYLETHYNYLPHOSPHONIUM
BROMIDE WITH HIDROXYLAMINE. HETEROCYCLIZATION OF OXIMES
OF TRIPHENYLPHENYLOXOMETHYLPHOSPHONIUM SALTS**

**R. A. KHACHATRYAN, R. D. KHACHIKYAN, S. A. SALINYAN, G. A. GEVORGYAN,
N. V. KARAMYAN and M. H. INJIKYAN**

The literature data on interaction of triphenylphenylethynylphosphonium bromide with hidroxyamine are revised.

The heterocyclization of oximes of some triphenylphenyloxomethylphosphonium salts is realized. It is established that triphenyl (p-ethoxyphenyloxomethyl) phosphonium bromide with hidroxyamine forms the tautomer of oxyme with α, β - double bond.

Structure of resulting compounds is established by NMR ^1H and ^{31}P spectral data.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1987, т. 37, с. 813.
- [2] *Хачатрян Р.А., Залинян С.А., Погосян А.С., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1998, т. 68, вып. 3, с. 390.
- [3] *Norobu, Morita.* // J.Chem.Soc, Perkn Trans I, 1979, N9, p. 2103.
- [4] *G.Gandlano, R.Mondelli, Pontu, Ticorri and Umani-Ronchi* // J. Org. Chem., 1968, v 33, №12, p. 4431.