

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №3, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.26''118

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИФЕНИЛФОСФИНА С АКРИЛОВОЙ
КИСЛОТОЙ И ЭФИРАМИ 2,3-ДИБРОМПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Р. Дж. ХАЧИКЯН, Н. В. ТОВМАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

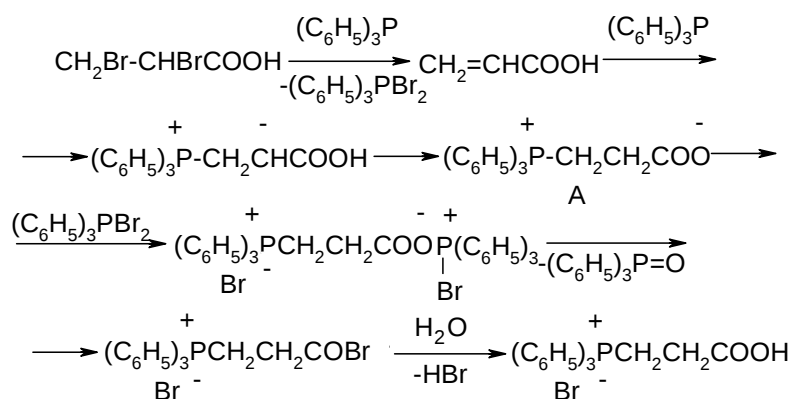
Поступило 25 XII 2005

Получены экспериментальные данные, подтверждающие предложенную ранее схему реакции 2,3-дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином, включающую промежуточное образование О-бетаина.

Показана ошибочность имеющихся в литературе данных о взаимодействии с трифенилфосфином эфиров 2,3-дибромпропионовой кислоты. Установлено, что промежуточно образующиеся в этой реакции С-фосфобетаины в эфире и бензоле стабилизируются высоким алкоксильной группы с образованием α -кетенофосфониевой соли, переходящей после гидролиза в соль соответствующей кислоты. Найдено, что при проведении реакции в ацетонитриле последний каким-то образом стабилизирует С-фосфобетаин, затрудняя выскок алкоксильной группы.

Библ. ссылок 3.

Ранее нами было установлено, что 2,3-дибромпропионовая кислота при взаимодействии с двойным мольным количеством трифенилфосфина образует после гидролиза 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовую кислоту (1). Была предложена схема реакции, включающая дебромирование в акриловую кислоту, образующую со второй молекулой $(C_6H_5)_3P$ О-бетаин А, стабилизирующийся под действием $(C_6H_5)_3PBr_2$ в бромангидрид 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты.

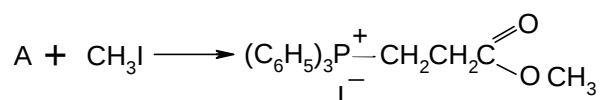


Для проверки предложенной схемы в настоящей работе нами изучена реакция трифенилфосфина с акриловой кислотой.

Проведенные нами исследования показали, что взаимодействие компонентов в бензоле в течение 6 сут при комнатной температуре приводит к образованию О-фосфобетайна с выходом 54% и т. пл. 171°. В спектре ЯМР ^1H имеются поглощения протонов метиленовых групп в α - и β -положениях к фосфониевому катиону при 2,6 и 3,9 м.д. Аналогичные данные получены в условиях нагревания в ацетонитриле при 50°. Полученный фосфобетайн успешно алкилируется йодистым метилом с образованием метилового эфира 3-(трифенилфосфониййодидо)пропионовой кислоты с почти количественным выходом и т. пл. 185°.

Следует отметить, что Р. А. Черкасов с сотр. в 1998 г. сообщили о том, что трифенилфосфин с акриловой кислотой в растворе хлороформа при комнатной температуре образует кристаллический продукт с т. пл. 137°, содержащий одну молекулу акриловой кислоты и две молекулы воды на три молекулы (-трифенилфосфонийэтилкарбоксилата, дающий с йодистым метилом метиловый эфир акриловой кислоты (2).

Различие результатов, полученных нами и названными авторами, можно было приписать влиянию растворителя. Однако тщательное повторение опыта Р. А. Черкасова с сотр. привело к образованию того же О-бетайна с т. пл. 171°, образующего с йодистым метилом соответствующий метиловый эфир с почти количественным выходом и т. пл. 185°.



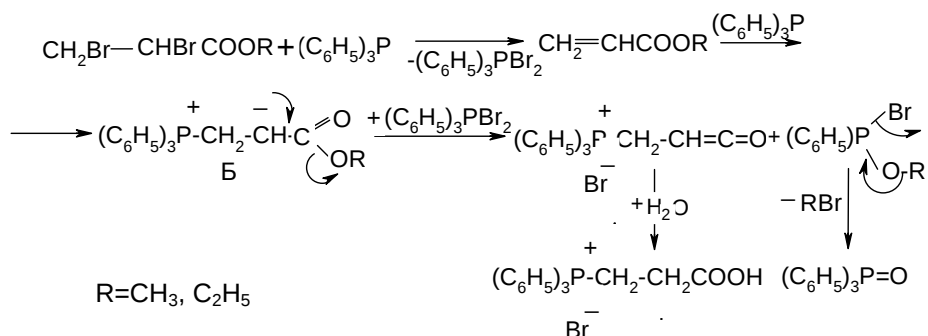
Таким образом, в результате проведенных исследований нами получены экспериментальные данные, подтверждающие предложенную схему реакции с промежуточным образованием О-бетайна.

В продолжение исследований по взаимодействию трифенилфосфина с 2,3-дибромпропионовой кислотой интересно было изучить реакцию с трифенилфосфином соответствующих эфиров, не содержащих способных участвовать в стабилизации бетаинов протонов карбоксильной группы.

В литературе мы нашли работу, посвященную взаимодействию трифенилфосфина с метиловым эфиром 2,3-дибромпропионовой кислоты. Согласно утверждению авторов, в реакции с эквимольным количеством $(C_6H_5)_3P$ в кипящем абс. эфире или абс. бензоле при комнатной температуре образуются $(C_6H_5)_3PBr_2$ и метиловый эфир акриловой кислоты, не изменяющийся при добавлении второй молекулы $(C_6H_5)_3P$ [3]. Нами показано, что, как и ожидалось, результаты оказались ошибочными. При точном повторении их опытов с двойным мольным количеством $(C_6H_5)_3P$ как в эфире, так и в бензоле после гидролиза, наряду с трифенилфосфиноксидом (66 и 80%, соответственно), была получена 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовая кислота с выходами 64 и 79%, соответственно. В спектре ЯМР 1H смеси до гидролиза сигналы алифатических протонов проявляются вместе с сигналами протонов ароматического кольца в виде мультиплета в слабом поле при 7,4-7,6 м.д. В ИК спектре имеются поглощения кетеновой группы при 2150 см^{-1} . В продуктах реакции в опыте, проведенном в эфире, обнаружен CH_3Br (ГЖХ).

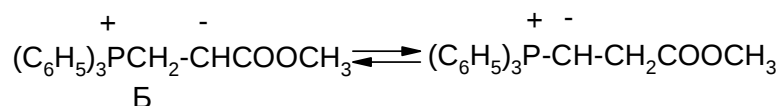
Аналогичная картина наблюдалась и в случае этилового эфира, выходы 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты составили 66 и 80%, соответственно.

На основании полученных данных реакция представляется нам протекающей по схеме:



Как видно из схемы, полученный в результате дебромирования исходного эфира акриловый эфир с трифенилфосфином образует фосфобетаин Б, стабилизирующийся высоким алкоксильной группы с образованием соли с α -кетеновой группировкой, переходящей после гидролиза в соответствующую кислоту. Образовавшийся же в результате дебромирования $(C_6H_5)_3PBr_2$ частично взаимодействует с алкоксильным анионом, переходя в алкилбромид и $(C_6H_5)_3P=O$, остальная его часть подвергается гидролизу.

Неожиданно иная картина наблюдалась при проведении взаимодействия эфиров дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином в кипящем ацетонитриле. В случае метилового эфира после гидролиза была выделена смесь 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и ее эфира с общим выходом 76,4% в соотношении 4:1, в случае этилового эфира – исключительно соль этилового эфира той же кислоты. В спектре ЯМР ^1H продукта взаимодействия метилового эфира с трифенилфосфином до гидролиза наблюдались поглощения протонов метиленовой группы при 3,8-4,0 и метиновой – при 3,5-3,6 м. д., которые, по всей вероятности, могут быть приписаны бетаину Б или образованному из него илиду:



ацетонитрил каким-то образом стабилизирует фосфобетаин или илид, препятствуя высокому алкоксильной группы.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P синтезированных соединений сняты на приборе "Mercury-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС, ИК спектры – на приборе "Specord UR-75".

Фосфобетаин А. а) Смесь 0,36 г (0,005 моля) акриловой кислоты и 1,31 г (0,005 моля) трифенилфосфина в 10 мл бензола оставили на 6 дней при комнатной температуре. Наблюдалось образование маслообразного осадка. Бензольный слой декантировали, осадок промыли эфиром. Получили 0,8 г (54%) фосфобетаина А с т. пл. 171°. Найдено, %: С 74,5; Р 9,0. $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{P}$. Вычислено, %: С 75,5; Р 9,3. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6 + \text{CCl}_4$ 1:3, δ , м.д.): 2,20-2,38 м (2H, CH_2COO^-), 3,45-3,60 м (2H, $\text{CH}_2\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), 7,50-7,78 м (15H, 3(C_6H_5)). Спектр ЯМР ^{31}P 18,7 м. д.

б) Тот же опыт в тех же количествах был проведен в CH_3CN в условиях нагревания при 50° в течение (12 ч. Реакционную смесь вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, хорошо промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 0,66 г (40%) фосфобетаина А. Т.пл., элементный анализ и данные спектров ЯМР ^1H и ^{31}P полностью соответствуют приведенным в предыдущем опыте.

в) Тот же опыт в тех же количествах был проведен в хлороформе в условиях перемешивания при комнатной температуре аналогично (2). После удаления в вакууме хлороформа и промывания эфиром получили 0,9 г (54%) фосфобетаина А. Т.пл., элементный анализ и данные спектров ЯМР ^1H и ^{31}P полностью соответствуют приведенным в предыдущих опытах.

Взаимодействие бетаина А с йодистым метилом. Смесь 0,1 г (0,0003 моля) фосфобетаина А, полученного каждым из методов, описанных в предыдущих опытах (в том числе в хлороформе по (2)), и 0,04 г (0,0003 моля) метилиодида в ацетонитриле оставили на сутки. Реакционную смесь вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, хорошо промыли эфиром, высушили в вакууме. Во всех случаях был получен почти количественно метиловый эфир 3-(трифенилфосфониййодидо)пропионовой кислоты с т. пл. 184-185°. Найдено, %: I 26,4; C 55,1; P 6,0. $C_{22}H_{22}IO_2P$. Вычислено, %: I 26,7; C 55,5; P 6,5. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 1:3, δ , м.д.): 2,65-2,80 м (2H, CH_2COOCH_3), 3,6 с (3H, CH_3 , эф.), 3,80-3,98 м (2H, $CH_2P^+(C_6H_5)_3$), 7,70-7,80 м (15H, $3C_6H_5$).

Взаимодействие метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином. а) Смесь 1,24 г (0,005 моля) метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина кипятили 3 ч в 13 мл абсолютного эфира. Образовавшийся осадок отфильтровали, обработали водой. Выпавшие в осадок кристаллы отфильтровали, промыли водой. Получили 0,91 г (66%) трифенилфосфиноксида с т. пл. 154°С. Из водного фильтрата экстрагированием хлороформом и осаждением эфиром получили 1,3 г (64%) 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты с т.пл. 186°С. Данные элементного анализа и спектров ЯМР 1H и ^{31}P совпадают с приведенными в работе (1).

б) Смесь 1 г (0,004 моля) метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2 г (0,008 моля) трифенилфосфина в 10 мл бензола оставили на 2 дня при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли бензолом и обработали аналогично предыдущему опыту. Получили 0,42 г (38%) трифенилфосфиноксида и 1,3 г (79%) 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты. Из бензольного слоя после удаления растворителя получили 0,46 г (42%) трифенилфосфиноксида.

в) Смесь 0,07 г (0,00028 моля) метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,14 г (0,00056 моля) трифенилфосфина кипятили 5 ч в 5 мл ацетонитрила. Реакционную смесь вылили в воду. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,058 г (75%) трифенилфосфиноксида с т. пл. 154° и 0,09 г смеси 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и ее метилового эфира с общим выходом 76,4% в соотношении 4:1. Спектр ЯМР 1H и ^{31}P кислоты совпадает с приведенным (1). Спектр ЯМР 1H эфира (ДМСО- d_6 + CCl_4 1:3, δ , м.д.): 2,3-2,4 м (2H, CH_2COOCH_3), 3,6 с (3H, OCH_3), 3,9-4 м (2H, $CH_2^+P(C_6H_5)_3$), 7,7-8,0 м (15H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{31}P 30,02 м. д.

В аналогичном опыте без обработки водой выделен ирид. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 1:3, δ , м.д.): 3,8 с (3H, CH_3), 4,6 м (1H, CH), 7,4-7,6 м (15H, C_6H_5).

Взаимодействие этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты с трифенилфосфином. а) Смесь 0,4 г (0,0015 моля) этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,786 г (0,003 моля) трифенилфосфина в 10 мл абсолютного эфира кипятили 3 ч. Образовавшийся осадок обработали водой.

Получили 0,28 г (67%) трифенилфосфиноксида и 0,41 г (66%) 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты (1).

б) Смесь 1,04 г (0,004 моля) этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2 г (0,008 моля) трифенилфосфина в 10 мл бензола оставили на 2 дня при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли бензолом и обработали аналогично предыдущему опыту. Выходы 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и трифенилфосфиноксида составили по 80%.

в) Смесь 1 г (0,0038 моля) этилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты и 2 г (0,0076 моля) трифенилфосфина в 10 мл ацетонитрила кипятили 5 ч. Реакционную смесь вылили в воду. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,88 г (83%) трифенилфосфиноксида и 1,36 г (80%) этилового эфира 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты с т. пл. 76°. Найдено, %: С 62,42; Н 5,50; Br 18,24; Р 7,04. $C_{23}H_{24}BrO_2P$. Вычислено, %: С 62,3; Н 5,42; Br 18,1; Р 6,99. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6 + CCl_4 1:3, δ , м.д.): 1,04-1,08 т (3H, CH_3 , эф), 2,60-2,70 м (2H, CH_2 , $CH_2COOC_2H_5$), 3,38-3,42 кв (2H, CH_2 , эф), 3,80-3,88 м (2H, $CH_2P^+(C_6H_5)_3$), 7,63-7,88 м (15H, $3C_6H_5$). Спектр ЯМР ^{31}P 30,20 м.д.

ՏՐԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԿՐԻԼԱԹԹՎԻ

ԵՎ 2,3-ԴԻԲՐՈՄՊՐՈՊԻՈՆԱԹԹՎԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ռ. Ջ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ, Ն. Վ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ստացված են էքսպերիմենտալ տվյալներ, որոնք հաստատում են 2,3-դիբրոմպրոպիոնաթթվի հետ տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցության ռեակցիայի նախկինում առաջարկված սխեման, ներառելով Օ-բետաինի առաջացումը: Ձույց է տրված, որ 2,3-դիբրոմպրոպիոնաթթվի էթերի հետ տրիֆենիլֆոսֆինի փոխազդեցության գրականության մեջ եղած տվյալները սխալ են: Հաստատված է, որ այս ռեակցիայում միջանկյալ առաջացած C-ֆոսֆոբետաինը էթերում եւ բենզոլում կայունանում է ալկոքսի խմբի հեռացումով, առաջացնելով α -կետենոֆոսֆոնիումային աղ, որը հիդրոլիզից հետո անցնում է համապատասխան թթվի աղի: Գտնված է, որ ռեակցիան ացետոնիտրիլում իրականացնելիս վերջինս ինչ-որ ձևով կայունացնում է C-ֆոսֆոբետաինը, դժվարացնելով ալկոքսի խմբի հեռացումը:

ABOUT REACTION OF TRIPHENYLPHOSPHINE WITH ACRYLIC ACID AND ESTERS OF 2,3-DIBROMOPROPIONIC ACID

R. J. KHACHIKYAN, H. V. TOVMASYAN and M. H. INJIKYAN

We have obtained experimental data, which confirm the earlier by us proposed scheme of interaction of 2,3-dibromopropionic acid with triphenylphosphine including O-betaine intermediate. We have shown that literature data on interaction of

triphenylphosphine with esters of 2,3-dibromopropionic acid are incorrect. It is established, that in this reaction intermediate C-phosphobetaines in diethyl ether or benzene are stabilized by elimination of alkoxy group in formation of α -ketenphosphonium salt, transformed after hydrolysis into acid. It is found that by the same reaction in acetonitrile C-betaine is stabilized and elimination of alkoxy group takes no place.

ЛИТЕРАТУРА

- (1) *Хачикян Р.Дж., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 12, с. 1978.
- (2) *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.А., Галкина И.В., Черкасов Р.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 3, с. 404.
- (3) *Tung S.S., Speziale A.J.* // J. Organ. Chem., 1963, v. 28, №6, p. 1521.