

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №4, 2006 Химический журнал Армении

УДК 547.26''118

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНА С
ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Р. ДЖ. ХАЧИКЯН, С. Л. ДАВТЯН, Н. В. ТОВМАСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 XII 2005

Установлено, что трифенилфосфин присоединяется к винилпиридиний хлориду с образованием в результате дальнейших трансформаций 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана. Та же реакция с N-винил-3,5-дибромпиридиниевой солью приводит к образованию смеси 1,2-бис(трифенилфосфонийгалогенидо)этана и 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфоний-галогенидоэтил)пиридина. Второй продукт получается, по всей вероятности, в результате протекания реакции электрофильного замещения в первоначально образовавшемся в результате нуклеофильного присоединения β-(3,5-дибромпиридинийгалогенидоэтил)трифенилфосфоний галогениде. Таким образом, нами впервые получены достоверные экспериментальные данные в пользу возможности нуклеофильного присоединения к винильной группе четвертичной аммониевой соли.

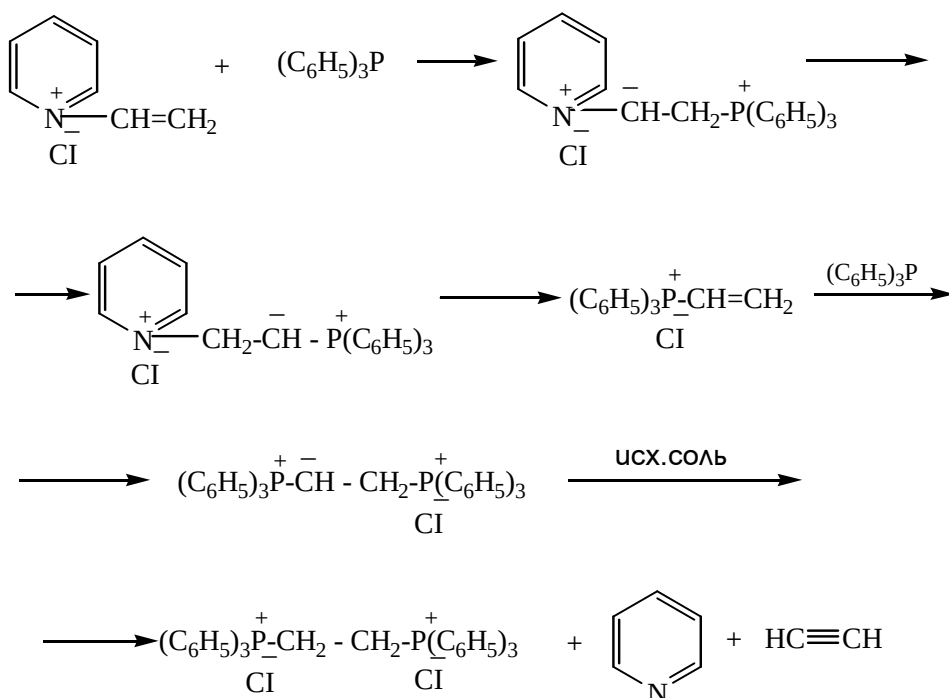
Библ. ссылок 3.

Как уже говорилось в предыдущем сообщении, в литературе отсутствуют достоверные сведения о присоединении нуклеофилов к виниламмониевым солям [1].

Нами найдено, что винилпиридиний хлорид при длительном стоянии при комнатной температуре (~40 сут) образует с трифенилфосфином 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этан с выходом 10%. Остальная часть исходной соли без изменений вернулась обратно. Повышение температуры не привело к значительному повышению выхода продукта реакции, который после 60-часового кипячения в ацетонитриле составил 17 %.

Реакция представляется нам протекающей по схеме, включающей присоединение трифенилфосфина с последующими переанионизацией, β-распадом и присоединением второй молекулы трифенилфосфина к промежуточно образовавшейся трифенилвинилфосфониевой соли.

Получающийся в результате реакции фосфониевый илид стабилизируется взаимодействием с исходной солью, претерпевающей под его действием β -отщепление, переходя в пиридин и ацетилен по схеме:

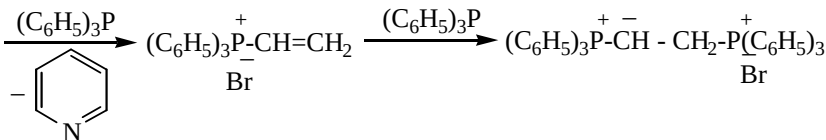


Альтернативные варианты с нуклеофильным замещением у α -углеродного атома винилпиридиниевой соли или взаимодействием трифенилфосфина с образовавшимся в результате β -распада исходной соли ацетиленом нам кажутся маловероятными.

Нами изучено также взаимодействие с избытком трифенилфосфина 2-бромэтилпиридиний бромида (1:4), приведшее после 50-часового кипячения в ацетонитриле к 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этану и 1,2-бис(пиридинийбромидо)этану с выходами 81,5 и 9,2%, соответственно.

Первый продукт образовался, по всей вероятности, в результате нуклеофильного замещения у β -углеродного атома с последующим 1,2-отщеплением под действием трифенилфосфина и взаимодействием полученной винилфосфониевой соли со второй молекулой трифенилфосфина.

Не исключена также возможность, что некоторое количество продукта получается в результате дегидробромирования исходной соли.



Второй продукт получается, по всей вероятности, по реакции Ладенбурга [2,3] в первоначально образовавшемся в результате реакции нуклеофильного присоединения 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридине.



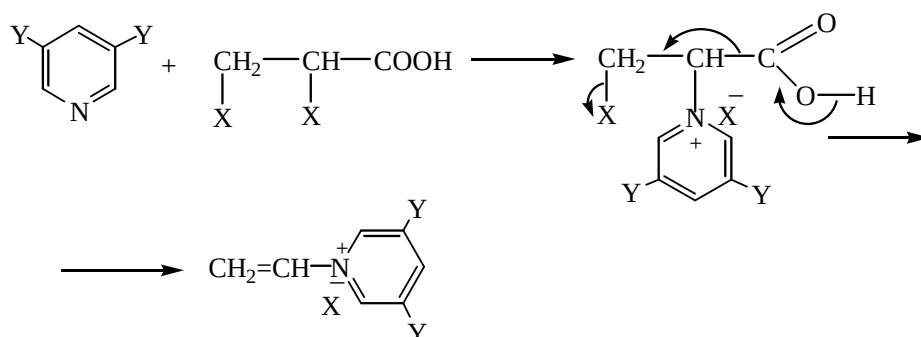
120

3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил) пиридина и йодметилата последнего в соотношении 1: 0,5 : 1.

Согласно литературным данным, реакция Ладенбурга обычно происходит при 200-300°C, однако наличие в реакционной смеси кислотных катализаторов облегчает протекание изомеризации в положение 2 и приводит к значительному снижению температуры. По-видимому, в нашем случае протеканию этой реакции способствует образующийся в ее ходе галоидгидрат пиридина.

Таким образом, в ходе проведенных исследований нами впервые получены достоверные экспериментальные данные в пользу возможности нуклеофильного присоединения к винильной группе четвертичной аммониевой соли.

Необходимые в работе винилпиридиний- и 3,5-дибромпиридиний-галогениды получены разработанным нами способом – взаимодействием пиридина и его производного с 2,3-дигалопропионовыми кислотами по схеме:



Следует отметить, что предлагаемый нами способ представляет удачную альтернативу существующим методам получения винилпиридиниевых солей.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР¹H и ³¹P синтезированных соединений сняты на приборе "MERCURY-300 Varian" с рабочей частотой 300 МГц, внутренний стандарт – ТМС.

Взаимодействие трифенилфосфина с N-винилпиридиний хлоридом. Смесь 0,55 г (0,004 моля) винилпиридиний хлорида и 1 г (0,004 моля) трифенилфосфина в 7 мл ацетонитрила кипятили 60 ч. После фильтрования реакционной смеси из ацетонитрильного раствора обработкой эфиром получили 0,2 г (17 %) 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана с т. пл. выше 260°C. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д.: 4,31 уш.д (4H, 2P-CH₂, J2PCH₂4,5 Гц), 7,70 уш.т (12H, C₆H₅, J 7,8 Гц), 7,86 уш.т (6H, C₆H₅, J 7,4 Гц), 7,91-

7,99 м (12Н, С₆Н₅). Спектр ЯМР ³¹Р 31,60 δ, м.д. Найдено, %: С 73,24; Н 5,53; Cl 11,42; Р 9,98; С₃₈Н₃₄Cl₂Р₂. Вычислено, %: С 73,19; Н 5,46; Cl 11,39; Р 9,95.

Из осадка выделили 0,35 г (64%) исходной соли.

В аналогично проведенном опыте при комнатной температуре выход 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана составил 10 %.

Взаимодействие трифенилфосфина с β-бромэтилпиридиний бромидом. Смесь 0,67 г (0,0025 моля) β-бромэтилпиридиний бромида и 2,62 г (0,01 моля) трифенилфосфина в 7 мл ацетонитрила кипятили 49 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, тщательно промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,08 г (9,2%) 1,2-бис(пиридинийбромидо)этана с т. пл. 265°C. Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d₆ + СCl₄ 1:3), δ, м.д.: 5,3 д (4Н, 2(+2СН₂), 8,2 т.т. (4Н, пиридин), 8,6 т.т. (2Н, пиридин), 9,1 д.д. (4Н, пиридин). Найдено, %: С 41,63; Н 4,06; (8,00; Br 46,31. С₁₂Н₁₄Н₂Br₂. Вычислено, %: С 41,61; Н 4,04; N 8,09; Br 46,26.

Ацетонитрильный фильтрат вылили в эфир. Образовавшиеся кристаллы отфильтровали, тщательно промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили 1,45 г (81,5%) 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо) этана с т. пл. выше 260°C. Данные ЯМР ¹Н и ³¹Р совпадают с приведенными в предыдущих опытах.

Непрореагировавший трифенилфосфин в количестве 1,59 г (59%) был получен обратно.

Взаимодействие трифенилфосфина с N-винил-3,5-дибромпиридиний бромидом. Смесь 0,52 г (0,0015 моля) N-винил-3,5-дибромпиридиний бромида и 0,78 г (0,003 моля) трифенилфосфина в 7 мл ацетонитрила кипятили 32 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,5 г смеси солей, состоящей согласно данным ЯМР ¹Н из 0,29 г (22,3%) 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и 0,21 г (30%) 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридина. Данные спектров ЯМР ¹Н и ³¹Р бисфосфониевой соли совпадают с приведенными в предыдущих опытах.

Спектр ЯМР¹Н 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийбромидоэтил) пиридина (ДМСО-d₆ + СCl₄ 1:3), δ, м.д.: 2,55-2,65 т (2Н, СН₂), 3,80-3,90 м (2Н, Р⁺СН₂), 7,60-8,00 м (17Н, аром). Спектр ЯМР ³¹Р 30,18 δ. м.д.

Взаимодействие трифенилфосфина с N-винил-3,5-дибромпиридиний хлоридом. Смесь 0,1 г (0,00033 моля) N-винил-3,5-дибромпиридиний хлорида и 0,18 г (0,00066 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 32 ч. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0,1 г смеси солей, состоящей, согласно данным ЯМР¹Н, из 0,052 г (26%) 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этана и 0,048 г (25%) 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфонийхлоридоэтил)пиридина. Данные спектров ЯМР¹Н и ³¹Р совпадают с приведенными в предыдущем опыте.

Взаимодействие смеси солей, полученной из N-винил-3,5-дибромпиридиний бромида и трифенилфосфина, с метилйодидом. К 0,1 г смеси добавили раствор метилйодида в ацетонитриле. Через день реакционную смесь вылили в эфир, образовавшиеся кристаллы отфильтровали, промыли эфиром, высушили в вакууме. Получили, согласно спектрам ЯМР¹Н, смесь 1,2-

бис(трифенилфосфонийбромидо)этана, 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфоний-бромидоэтил)пиридина и его йодметилата в соотношении 1:0,5:1. Спектр ЯМР¹H последней соли (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д.: 2,70-2,80 т (2H, CH₂), 3,60 с (3H, CH₃), 3,90-4,00 т (2H, P⁺CH₂), 7,40-7,60 т (17H, аром). Спектр ЯМР ³¹P 29,9 δ. м.д.

N-Винилпиридинийгалогениды. Смесь 1 г (0,007 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты и 0,55 г (0,007 моля) пиридина в ацетонитриле кипятили 8 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 0,94 г (95%) **N-винилпиридиний хлорида** с т.пл. 175(С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д., //Гц: 5,14 д.д. (1H, =CH, J= 13,1, 9,0); 5,22 д.д. (1H, =CH₂, J= 9,0, 4,6); 5,50 д.д. (1H, =CH₂, J= 13,1, 4,6); 8,24 т.т. (2H, пиридин, J= 7,8, 6,4), 8,74 т.т. (1H, пиридин, J= 7,8, 1,2), 9,38 д.д. (2H, пиридин, J= 6,4, 1,1). Найдено, %: C 59,50; H 5,77; Cl 25,51; N 9,91. C₇H₈ClN. Вычислено, %: C 59,36; H 5,65; Cl 25,09; N 9,89.

Аналогично из 1,16 г (0,005 моля) 2,3-дибромпропионовой кислоты и 0,4 г (0,005 моля) пиридина получили 0,92 г (98,5%) **N-винилпиридиний бромида** с т.пл. 145(С. Данные спектра ЯМР¹H совпадают с приведенными в предыдущем опыте. Найдено, %: C 45,34; H 4,47; Br 43,35; N 7,67. C₇H₈BrN. Вычислено, %: C 45,16; H 4,30; Br 43,01; N 7,53.

N-Винил-3,5-дибромпиридинийгалогениды. Смесь 1,16 г (0,005 моля) 2,3-дибромпропионовой кислоты и 1,25 г (0,005 моля) 3,5-дибромпиридина в ацетонитриле кипятили 40 ч. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли ацетонитрилом, высушили в вакууме. Получили 1,3 г (75,6%) **N-винил-3,5-дибромпиридиний бромида** с т.пл. 192-193(С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ + CCl₄ 1:3), δ, м.д.: 5,1 м (1H, =CH₂), 5,4 м (1H, =CH₂), 5,55 м (1H, =CH), 9,05 с (2H, пиридин). Найдено, %: C 24,50; H 1,78; Br 69,72; N 4,00. C₇H₆Br₂N. Вычислено, %: C 24,42; H 1,74; Br 69,78; N 4,06.

Аналогично из 0,715 г (0,005 моля) 2,3-дихлорпропионовой кислоты и 1,25 г (0,005 моля) 3,5-дибромпиридина получили 0,38 г (26%) **N-винил-3,5-дибромпиридиний хлорида** с т.пл. 187°С. Данные спектра ЯМР¹H совпадают с приведенными в предыдущем опыте. Найдено, %: C 28,15; H 2,02; Br 53,38; Cl 11,90; N 4,67. C₇H₆Br₂ClN. Вычислено, %: C 28,05; H 2,00; Br 53,42; Cl 11,86; N 4,67.

ՎԻՆԻԼՊԻՐԻԴԻՆԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ԵՎ ՏՐԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ռ. Զ. ԽԱԶԻԿՅԱՆ, Ս. Լ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Ն. Վ. ԹՈՎՄԱՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հաստատված է, որ տրիֆենիլֆոսֆինը միանում է վինիլպիրիդինիոմալոնիդին, հետագա տրանսֆորմացիայի արդյունքում առաջացնելով 1,2-բիս(տրիֆենիլֆոսֆոնիոմալոնիդին)էթան: Նույն ռեակցիան 3,5-դիբրոմպիրիդինիոմալոնիդինի հետ բերում է 1,2-բիս(տրիֆենիլֆոսֆոնիոմալոնիդին)էթանի և 3,5-դիբրոմ-2-(β-տրիֆենիլֆոսֆոնիոմալոնիդին)պիրիդինի խառնուրդի:

Երկրորդ արգասիքն ամենայն հավանականությամբ առաջանում է նախօրոք նուկլեոֆիլ միացման արդյունքում ստացված β -(3,5-դիբրոմպիրիդինիումհալոգենիդոէթիլ)տրիֆենիլֆոսֆոնիումհալոգենիդի էլեկտրոֆիլ տեղակալման հետևանքով: Այսպիսով, մեր կողմից առաջին անգամ էքսպերիմենտալ տվյալներով հաստատվել է չորրորդային ամոնիումային աղերի վինիլային խմբին նուկլեոֆիլ միացման հնարավորությունը:

INTERACTION OF TRIPHENYLPHOSPHINE WITH VINYL PYRIDINIUM SALTS

R. J. KHACHIKYAN, S. L. DAVTYAN, N. V. TOVMASYAN and M. H. INJIKYAN

It is established, that triphenylphosphine adds to vinylpyridinium chloride in the formation of 1,2-bis(triphenylphosphoniumchloride)ethane in the result of row of transformations. The same reaction with N-vinyl-3,5-dibromopyridinium salt leads to mixture of 1,2-bis(triphenylphosphoniumhalide)ethane and 3,5-dibromo-2-(β -triphenylphosphoniumhalideethyl)pyridine. The second product is obtained, possibly, in the result of electrophile substitution in the initial formed in the result of nucleophile addition β -(3,5-dibromopyridiniumhalideethyl)triphenylphosphonium halide. So we first have obtained experimental data in favour of possibility of nucleophile addition to vinyl group of quaternary ammonium salt.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №4, с. 110.
- [2] *Ctook R.E.* // *J. Am.Chem. Soc.*, 1948, 70, №1, p. 416.
- [3] Краткая химическая энциклопедия, 1963, т. 2, с. 901.