

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №1, 2007** Химический журнал Армении

УДК. 548.737;541.124+547.314

РЕАКЦИЯ СПОНТАННОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С 2-ГИДРАЗИНОИЗОПРОПИЛЬНОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Н. М. КИКОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

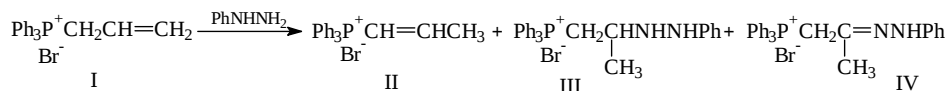
Поступило 20 XII 2006

Осуществлены синтез и реакция дегидрирования трифенил- и трибутил-2-фенил-гидразиноизопропилфосфониевых солей. Показано, что 8-часовое нагревание при 150°C трифенил-2-(N,N-диметилгидразино)изопропилфосфоний бромида приводит к продуктам 1,2- и 2,1-расщепления.

Библ. ссылок 5.

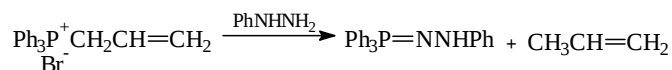
В последние годы нами было установлено, что трифенил- и трибутил-2-гидразиноэтилфосфониевые соли в спиртовом или ацетонитрильном растворе при кипячении подвергаются дегидрированию с образованием гидразоновых производных или продуктов их прототропной изомеризации [1,2].

В продолжение этих исследований с целью выявления возможности протекания найденной реакции дегидрирования в гомологичных фосфониевых солях с разветвленной углеродной цепочкой нами было осуществлено взаимодействие трифенилаллилфосфоний бромида (I) с фенилгидразином в кипящем ацетонитриле в течение 7 ч. В результате реакции были получены продукт прототропной изомеризации соли I трифенилпропен-2-ил-фосфоний бромид (II), его аддукт с фенилгидразином (III) и продукт дегидрирования соли III (IV) с выходами 24, 60 и 15%, соответственно.



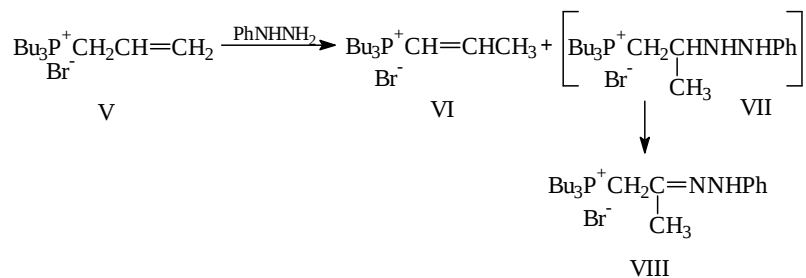
Последующее нагревание полученной смеси солей в течение 7 ч при 100°C в ДМФА привело к полному переходу соли III в соль IV.

Впоследствии оказалось, что проведение указанной реакции изначально в ДМФА уже при 70-80°C в течение 7 ч приводит к смеси солей II (29,8%) и IV (29,4%). В ПМР спектре полученного сырья наблюдались также сигналы протонов при 7,5-7,9 и 6,4-6,9 м.д., характерные для фенильных протонов при фосфоре и при гидразиновой группировке с интегральными интенсивностями в соотношении 3:1. Сделано предположение, что это соединение представляет собой фенилгидразон трифенилфосфиноксида, частично получающийся в результате атаки фенилгидразина по атому фосфора соли I с последующей анионизацией аллильной группы по схеме:

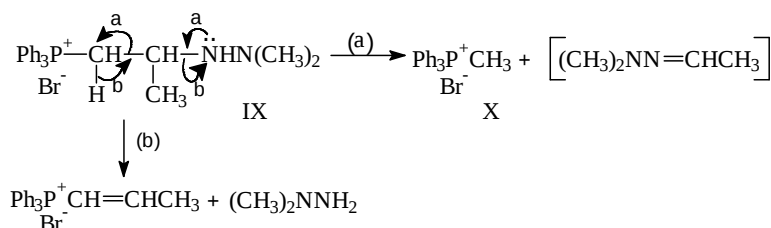


Нам казалось, что проведением реакции готовой трифенилпропенильной соли II с фенилгидразином можно избежать образования этого продукта. И действительно, взаимодействие готовой соли II с фенилгидразином в ДМФА привело к исключительному образованию фенилгидразона трифенилацетонилфосфоний бромида.

В отличие от соли I трибутилаллилфосфоний бромид (V) после 7-часового кипячения в ацетонитриле с эквимольным количеством фенилгидразина возвращается обратно и лишь после нагревания компонентов реакции в ДМФА при 120-130°C удастся получить продукт прототропной изомеризации соли V – соль VI, и фенилгидразон трибутилацетонилфосфоний бромида (VIII), образовавшийся дегидрированием промежуточной соли VII с выходами 41 и 31%, соответственно.



Совершенно иная картина наблюдается при проведении термолиза трифенил-2-(N, N-диметилгидразино)изопропилфосфоний бромида (IX) [2] в диметилформамиде, приводящего к образованию продуктов 1,2-расщепления и C-C фрагментации с выходами 35 и 55%, соответственно. Реакция представляется протекающей по схемам (а) и (б). К сожалению, парные продукты нами не выделены.



Не совсем обычный ход 1,2-расщепления по схеме (б) обусловлен, по-видимому, координацией (внутри- или межмолекулярной) замещенного азота с α -водородным атомом при оиевом атоме фосфора, способствующей как отрыву водорода, так и анионизации гидразиновой функции.

На наш взгляд, в пользу этого предположения свидетельствуют экспериментальные данные, полученные при проведении термоллиза соли IX в *n*-бутаноле, имеющем возможность координироваться как с α -водородными атомами, так и с гидразиновым азотом исходной соли. Нагревание соли IX в *n*-бутаноле при 100°C в течение 7 ч привело к преимущественному образованию продукта 1,2-расщепления. Соль X была получена лишь с незначительным выходом.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{31}P регистрировали на спектрометре "Varian Mercury-300" (300 МГц) в CDCl_3 и DMCO .

Взаимодействие трифенилаллилфосфоний бромида (I) с фенилгидразином. а) К 2 г (0,005 моля) полученной по методике [3] соли I в 10 мл ацетонитрила прибавляли 0,5 г (0,005 моля) фенилгидразина и нагревали реакционную смесь на водяной бане 7 ч. Растворитель удаляли, остаток промывали диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. Получили смесь 0,46 г (24%) трифенилпропенилфосфоний бромида (II) [4], 1,5 г (60%) трифенил-2-фенилгидразиноизопропилфосфоний бромида (III), спектр ЯМР ^1H : CDCl_3 , δ (м. д, J, Гц): 1,21 д (3H, CH_3 , J=6,3); 3,25 д.д.д (H, $\text{P}^+\text{C}(\text{H}_a)\text{H}_b$, $^2J_{\text{HH}}=15,6$, $^2J_{\text{PH}}=11,6$, $^3J_{\text{HH}}=6,2$); 3,46 д.к.т (H, $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{N}$, $^3J_{\text{PH}}=9,5$, $^3J_{\text{HH}}=6,3$, $^3J_{\text{HH}}=6,2$); 4,94 д.д.д (H, $\text{P}^+\text{C}(\text{H}_a)\text{H}_b$, $^2J_{\text{HH}}=15,6$, $^2J_{\text{PH}}=13,5$, $^3J_{\text{HH}}=6,2$); 6,6-7,1 м (5H, N- C_6H_5); 7,55-7,9 м (15H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$), спектр ЯМР ^{31}P : CDCl_3 , δ (м. д.) 27,8, и 0,37 з (15%) фенилгидразона трифенилацетонилфосфоний бромида (IV). Перекристаллизацией полученной смеси (этилацетат/изопропиловый спирт) выделили 0,2 г соли IV с т.пл. 198-199°C. Спектр ЯМР ^1H : CDCl_3 , δ (м. д, J, Гц): 2,2 с (3H, CH_3), 5,21 д (2H, P^+CH_2 , $^2J_{\text{PH}}=13,56$); 6,23 д (2H, o- C_6H_5 , $^3J_{\text{HH}}=11,11$); 6,7 т (1H, п- C_6H_5), 6,95 т (2H, м- C_6H_5); 7,55-8,0 м (15H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). Найдено, %: Br 16,0. $\text{C}_{27}\text{BrH}_{26}\text{N}_2\text{P}$. Вычислено, %: Br 16,35.

б) 1 г полученной смеси нагревали в 7 мл ДМФА 7 ч. Получили смесь 0,8 г (80,8%) соли IV и 0,19 г (19,2%) соли II.

в) К 1,4 г (0,0037 моля) соли I в 10 мл ДМФА прибавляли 0,4 г (0,0037 моля) фенилгидразина и нагревали реакционную смесь на водяной бане 7 ч. Растворитель

удаляли, остаток промывали диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. Получили 1,7 г смеси, содержащей 0,5 г (29,8%) соли II, 0,5 г (29,4%) соли IV.

г) К 2 г (0,0052 моля) соли II в 15 мл ДМФА прибавляли 0,56 г (0,0052 моля) фенилгидразина и нагревали реакционную смесь на водяной бане 7 ч. Растворитель удаляли, остаток промывали диэтиловым эфиром, сушили в вакууме. Получили 2,5 г (98%) соли IV.

Взаимодействие трибутилаллилфосфоний бромида (V) с фенилгидразином. К 1 г (0,0031 моля) полученной по методике [5] соли V, спектр ЯМР ^1H : ДМСО, δ , м. д. (J, Гц): 0,95 т (9H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7,1$); 1,5 м (12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$); 2,35 м (6H, $(\text{PrCH}_2)_3\text{P}^+$); 3,55 д.д (2H, P^+CH_2 , $^2J_{\text{PH}}=19,0$, $^2J_{\text{HH}}=8,1$); 5,4 д.д (H_a , $\text{CH}_c=\text{CH}_a\text{H}_b$, $^2J_{\text{HaHb}}=5,4$, $^3J_{\text{HaHc}}=12,2$); 5,5 д.д (H_b , $\text{CH}_c=\text{CH}_a\text{H}_b$, $^2J_{\text{HbHa}}=5,4$, $^3J_{\text{HbHc}}=20,4$); 5,8 м (H_c , $\text{CH}_c=\text{CH}_a\text{H}_b$), в 7 мл ДМФА прибавляли 0,3 г (0,0031 моля) фенилгидразина и нагревали реакционную смесь при 120-130°C 7 ч. Растворитель удаляли, остаток промывали диэтиловым эфиром, сушили. Получили 0,54 г (41%) трибутилпропенилфосфоний бромида (VI), спектр ЯМР ^1H : ДМСО, δ , м. д. (J, Гц): 1,0 т (9H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7,1$); 1,5 м (12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$); 2,1 д.д.д (3H, $\text{CH}_3\text{CH}_b=\text{CH}_a$); 2,4 м (6H, $(\text{PrCH}_2)_3\text{P}^+$); 6,15 д.д (H_a , $\text{P}^+\text{CH}_a=\text{CH}_b$, $^2J_{\text{PH}}=19,2$, $^3J_{\text{HaHb}}=15,0$); 7,0 м (H_b , $\text{P}^+\text{CH}_a=\text{CH}_b$), и 0,4 г (31%) фенилгидразона трибутилацетонилфосфоний бромида (VIII), спектр ЯМР ^1H : ДМСО, δ , м. д. (J, Гц): 1,0 т (9H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}}=7,1$); 1,5 м (12H, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2$); 2,12 с (3H, $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}$); 2,45 м (6H, $(\text{PrCH}_2)_3\text{P}^+$); 3,65 д (2H, P^+CH_2 , $^2J_{\text{PH}}=14$); 6,7 т (H, $\text{p-C}_6\text{H}_5$); 7,0 д ($\text{o-C}_6\text{H}_5$); 7,12 т (2H, $\text{m-C}_6\text{H}_5$); 8,98 с (H, NHC_6H_5). Спектр ЯМР ^{31}P : ДМСО, δ , м. д. 38,1.

Термолиз трифенил-2-(N,N-диметилгидразино)изопропилфосфоний бромида.

а) 1,2 г (0,0027 моля) полученной по методике [2] соли IX в 5 мл ДМФА кипятили 7 ч. Растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса, остаток тщательно промывали диэтиловым эфиром, бензолом и сушили в вакууме. Получили смесь 0,54 г (55,5%) трифенилметилфосфоний бромида (X), спектр ЯМР ^1H : CDCl_3 , δ , м. д. (J, Гц): 3,3 д (3H, P^+CH_3 , $^2J_{\text{PH}}=13,2$); 7,6-7,9 м (15H, $\text{P}^+(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). Спектр ЯМР ^{31}P : CDCl_3 , δ , м. д.: 22,49 и 0,36 г (34,8%) соли II [2].

б) Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1,6 г (0,0036 моля) соли IX кипячением в бутиловом спирте 7 ч получили 1,5 г смеси 0,58 г (36,7 %) соли IX, 0,8 г (55,6 %) соли II и 0,12 г (7,8 %) соли X.

**2-ՀԻԴՐԱԶԻՆՈՒԶՈՂՐՈՂԻԼ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ
ԱՂԵՐԻ ԻՆՔՆԱԿԱ ԴԵՀԻԴՐՈՒՄԸ**

Ն. Մ. ԿԻԿՈՅԱՆ

Իրականացվել են տրիֆենիլ- և տրիբուտիլ-2-
ֆենիլիդրազինոիդոպրոպիլֆոսֆոնիումային աղերի սինթեզն ու դեհիդրոմը:
Ցույց է տրվել, որ տրիֆենիլ-2-(N,N-դիմեթիլիդրազինո)իդոպրոպիլֆոսֆոնիումի
բրոմիդը 8 ժ 150°C տաքացնելիս ստացվում են 1,2- և 2,1-ճեղքման արգասիքները:

**THE SPONTANEOUS DEHYDROGENATION OF PHOSPHONIUM SALTS WITH
2-HYDRAZINOIZOPROPYL GROUP**

N. M. KIKOYAN

Synthesis and dehydrogenation of 2-hydrazinoizopropylphosphonium salts are realized.
It is established that by heating of triphenyl-2-(N,N-dimethylhydrazino)izopropylphosphonium
bromide 1,2- and 2,1-cleavage products are formed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Кикоян Н.М., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 2005, т. 75, вып.7, с. 1132.
- [2] Овакимян М.Ж., Барсегян С.К., Кикоян Н.М., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 2006, т. 76, вып. 9, с. 1452.
- [3] Grayson M., Keough P.T. // J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3919.
- [4] Несмеянов Н.А., Микульшина В.В., Харитонов В.Г., Петровский П.В., Реутов О.А. // Изв. АН СССР, 1989, №5, с. 1182.
- [5] Keough P.T., Grayson M. // J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 29, p. 631.