

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

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

УДК 666.185.23; 661.718.1+547.234

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНОМ ФОСФОНИЕВЫХ
СОЛЕЙ С α - И β -АЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППАМИ

П. С. ПОГОСЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

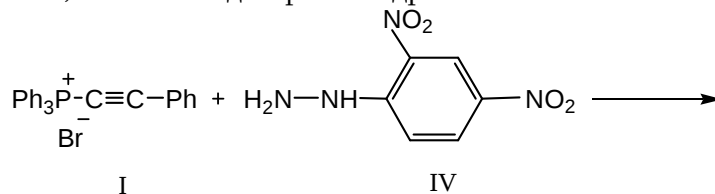
Поступило 10 XII 2006

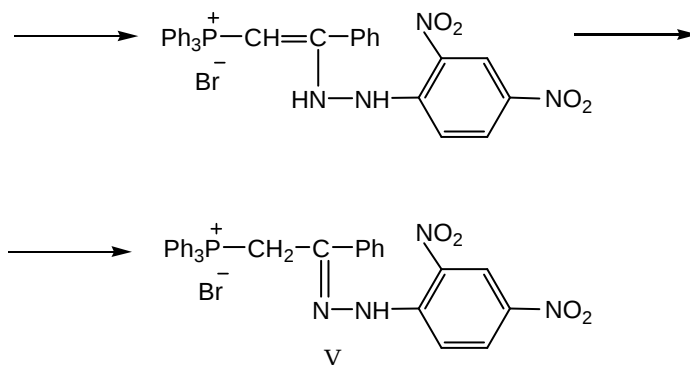
Установлено, что трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромид реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием продукта прототропной изомеризации первоначального аддукта по тройной связи. В случае трифенил-пропаргил- и -3-фенилпропаргилфосфоний бромидов взаимодействию с 2,4-динитрофенилгидразином предшествует алленообразование.

Библ. ссылок 4.

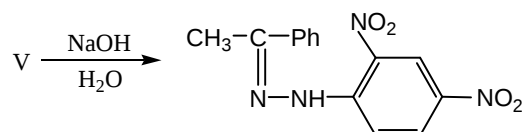
Согласно литературным данным, трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромид взаимодействует с гидразидом бензойной кислоты, гидразином и фенилгидразином с первоначальным образованием продуктов присоединения, подвергающихся в двух последних случаях дальнейшим трансформациям. Так, в случае фенилгидразина был выделен фенилгидразон трифенил(фенилоксометил)фосфоний бромида, образовавшийся в результате прототропной изомеризации первоначального продукта (1-4).

Нами изучено взаимодействие трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромида (I) с 2,4-динитрофенилгидразином. Установлено, что 30-часовое нагревание компонентов в кипящем ацетонитриле приводит к образованию трифенил(2-фенил-2-(2,4-динитрофенилгидразиноэтил)фосфоний бромида с выходом 83). Реакция протекает по схеме, описанной для фенилгидразина.

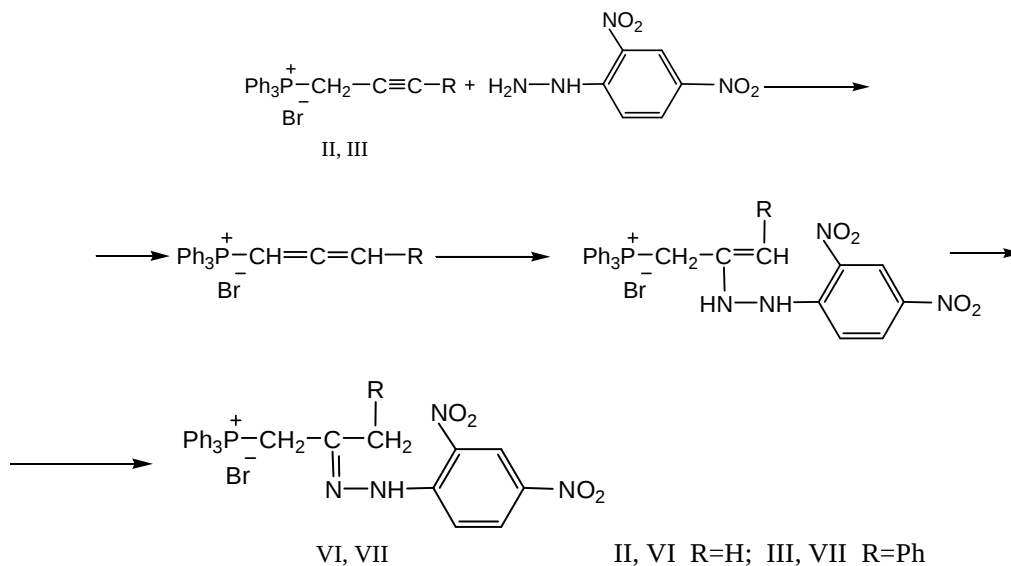




При щелочном гидролизе полученного продукта (V) выделен 2,4-динитрофенилгидразон ацетофенона с выходом 53%.



В реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином были введены также трифенилпропаргил (II) и -3-фенилпропаргилфосфоний бромиды (III), приведшие к образованию 2,4-динитрофенилгидразонов трифенилфосфонийбромидоацетона и метилбензилкетона, соответственно. В обоих случаях реакции протекают значительно легче, чем с солью I, что связано с неизбежным первоначальным образованием в ходе реакции высокоэлектрофильных солей с алленовой группировкой.



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "Вариан Меркури 300" с частотой 300,08, 121,75 и 75,46 МГц на ядрах ^1H , ^{31}P , соответственно, при температуре 303К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для спектров ЯМР ^1H и сигнала ортофосфорной кислоты как внешнего стандарта для спектров ЯМР ^{31}P . ИК спектры сняты на приборах "UR-20" и "Spekord IR-75".

Взаимодействие трифенил(фенилэтинил)фосфоний бромида (I) с 2,4-динитрофенилгидразином (IV). Смесь 1 г (0,0022 моля) соли I и 0,53 г (0,0026 моля) IV в 13 мл сухого ацетонитрила нагревали на водяной бане 32,5 ч при 80°C. После охлаждения ацетонитрил удалили в вакууме, осадок промыли абсолютным эфиром, абсолютным бензолом и высушили. Получили 1,2 г (83,33%) трифенил(2-фенил-2-(2,4-динитрофенилгидразиноэтил)(фосфоний бромида (V). Т.пл. 173°C. Найдено, %: Br 11,6. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: Br 12,48. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1610 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), 22,9 м.д. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J, Гц): 6,11 д (2H $^2J_{\text{PH}}$ 14,2, CH_2P), 6,71 д (1H, 3J 9,5, о- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 7,46-7,59 м (3H, C- C_6H_5), 7,76-7,83 м (2H, C- C_6H_5), 7,64-7,71 м (9H, м,п- Ph_3P^+), 7,97-8,05 м (6H, о- Ph_3P^+), 7,93 дд (1H, 3J 9,5, 4J 2,5, м- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 8,96 д (1H, 4J 2,5, м- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 11,29 с (1H, NH).

Щелочной гидролиз трифенил(2-фенил-2-(2,4-динитрофенилгидразино)этил(фосфоний бромида (V). К 1 г (0,015 моля) соли прибавили 8,15 мл 10% водного раствора NaOH и 16,3 мл воды. Реакционную смесь кипятили 6,5 ч при перемешивании, затем охладили, экстрагировали эфиром, высушили. Перекристаллизацией из спирта получили 0,25 г (53,4%) 2,4-динитрофенилгидразона ацетофенона с т.пл. 234-235°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J, Гц): 2,49 с (3H, CH_3), 7,44-7,49 м (3H, C_6H_5), 7,86 м (2H, C_6H_5), 8,15 д (1H, 3J 9,6, о- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 8,38 дд (1H, 3J 9,6, 4J 2,7, м- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 9,17 д (1H, 4J 2,7, м- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 11,37 с (1H, NH).

Взаимодействие трифенил(пропаргил)фосфоний бромида (II) с 2,4-динитрофенилгидразином (IV). Смесь 0,8 г (0,0021 моля) соли II и 0,5 г (0,0025 моля) IV в 18 мл сухом ацетонитриле кипятили на водяной бане 27,5 ч при 80°C. После охлаждения растворитель удалили, осадок промыли этилацетатом, абс. эфиром и перекристаллизовали из спирта. Получили 0,9 г (74,4%) трифенил-2-(2,4-динитрофенилгидразинопропил)фосфоний бромида (V) с т. пл. 227-228°C. Найдено, %: Br 14,2. $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{P}$. Вычислено, %: Br 13,8. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1615 ($\text{C}=\text{N}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3), 26,9 м.д. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д. (J, Гц): 2,32 д (3H, $^4J_{\text{PH}}$ 1,1, CH_3), 5,58 д (2H, $^2J_{\text{PH}}$ 14,0, P^+CH_2), 6,28 д (1H, 3J 9,5, о- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 7,92 дд (1H, 3J 9,5, 4J 2,6, м- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$), 8,86 д (1H, 4J 2,6,

m-C₆H₃(NO₂)₂ (, 10,84 с (1H, NH), 7,70-7,76 м (6H, P⁺Ph), 7,82-7,96 м (9H, P⁺Ph).

Взаимодействие трифенил(3-фенилпропаргил)фосфоний бромида (III) с 2,4-динитрофенилгидразином (IV). Смесь 1 г (0,00218 *моля*) соли (III) и 0,5 г (0,00261 *моля*) IV в 30 *мл* сухого ацетонитрила нагревали на водяной бане 29,5 ч при 80°C. После охлаждения растворитель удалили, осадок кипятили 20 *мин* в этилацетате, 20 *мин* в абсолютном бензоле и высушили. Получили 1,3 г (90,9%) трифенил(3-фенил-2-(2,4-динитрофенилгидразинопропил)(фосфоний бромида (VII) с т.пл. 164-165°C. Найдено, %: Br⁻ 13,5. C₃₃H₂₈BrN₄O₄P. Вычислено, %: Br⁻ 12,8. ИК спектр, ν , *см*⁻¹: 1615 (C=N). Спектр ЯМР ³¹P (CDCl₃), 27,65 м.д. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м.д. (J, *Гц*): 4,25 д (2H, ⁴J_{PH} 2,5, CH₂), 5,71 д (2H, ²J_{PH} 12,7, P⁺CH₂), 6,22 д (1H, ³J 9,5, o-C₆H₃(NO₂)₂ (, 7,16 м (2H, C- C₆H₅), 7,22-7,29 м (3H, C-C₆H₅), 7,63-7,92 м (16H, Ph₃P⁺ и m-C₆H₃(NO₂)₂ (, 9,01д (1H, ⁴J 2,5, m-C₆H₃(NO₂)₂ (, 11,25 с (1H, NH).

α - и β - АСЕТИЛЕНСКИЕ СУЛЬФОНИИДЫ В РЕАКЦИИ С 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНОМ

Պ. Ս. ՊՈԴՈՍՅԱՆ

Գտնված է, որ տրիֆենիլ(ֆենիլէթինիլ)(ֆոսֆոնիում բրոմիդը փոխազդում է 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազինի հետ, առաջացնելով եռակի կապին միացման արգասիքի իզոմերման արդյունք: Տրիֆենիլ- -պրոպարգիլ- և -3-ֆենիլպրոպարգիլ- -ֆոսֆոնիում բրոմիդների դեպքում 2,4-դինիտրոֆենիլհիդրազինի հետ փոխազդեցությանը նախորդում է ալենազդայացումը:

THE REACTIONS OF PHOSPHONIUM SALTS CONTAINING α - AND β - ACETYLENIC GROUPS WITH 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINE

P. S. POGHOSYAN

It was established that triphenyl(phenylethynyl)phosphonium bromide reacts with 2,4-dinitrophenylhydrazine with formation of the product of prototropic isomerisation of the initial adduct on the triple bond. In case of triphenyl- -propargyl- and -phenylpropargylphosphonium bromides, allenofomation proceeds the interaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nerobu M., Dickstein J.L., Miller S.J. // J. Chem. Soc. Perk. Trans, 1979 Part [1], v.1, №9, p. 2103.
- [2] Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Залинян С.А., Инджикян М.Г. // Арм. хим. ж., 1982, т. 35, №11, с. 761.
- [3] Schweiser E.E., Hirwe S. // J. Org. Chem., 1982, v. 47, №9, p. 1652.
- [4] Хачатрян Р.А., Залинян С.А., Багдасарян Г.Б., Саркисова Е.А., Инджикян М.Г. // Изв. РАН, Сер. хим., 2002, №1, с. 139.