

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 60, №4, 2007 Химический журнал Армении

УДК 547.78+547.586+547.26"118+547(771:79)

РЕАКЦИИ P- И N-НУКЛЕОФИЛОВ С НЕКОТОРЫМИ АКТИВИРОВАННЫМИ
ОЛЕФИНАМИ И ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКАМИ

Р. Дж. ХАЧИКЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Среди нуклеофильных реакций трехвалентных фосфора и азота особое место занимает их взаимодействие с электронодефицитными олефинами. В настоящем обзоре систематизированы полученные нами и некоторые литературные данные по взаимодействию фосфорных и азотных нуклеофилов с ароилакриловыми, галогенакриловыми кислотами и их предшественниками. Рассмотрены также реакции P- и N-нуклеофилов с виниламмониевыми солями.

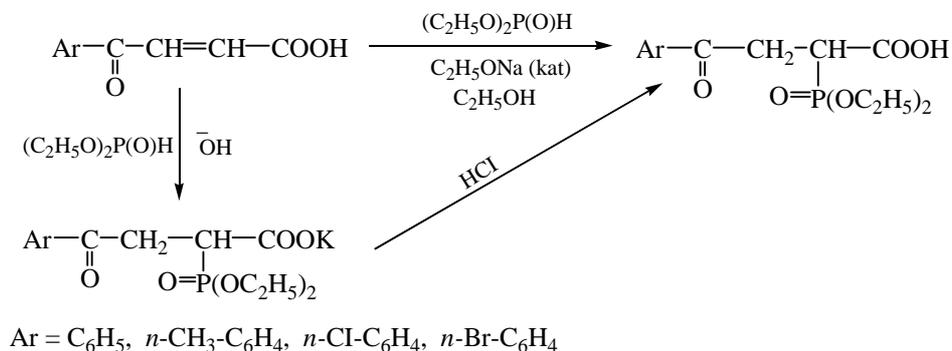
Реакции с β -ароилакриловыми кислотами и родственными соединениями

β -Ароилакриловые кислоты благодаря исключительной реакционной способности и высокой биологической активности всегда привлекали внимание исследователей. Реакции этих соединений с N-, O- и S-нуклеофилами широко исследованы [1-8]. Много работ посвящено порядку присоединения в этих реакциях. Хотя данные большинства работ свидетельствуют об ожидаемом на основании электронных факторов α -присоединении, в литературе до последнего времени муссируются, на наш взгляд, необоснованные данные о β -присоединении [9].

Несмотря на большое число работ, посвященных электрофильным реакциям ароилакриловых кислот, в литературе до последнего времени отсутствовали данные об участии в этих реакциях фосфорных нуклеофилов. Между тем, систематические исследования в этой области могли привести как к выявлению закономерностей, связанных с особенностями реагирования этих классов соединений, так и к синтезу веществ, обладающих ценными свойствами.

Нами изучено взаимодействие β -ароилакриловых кислот с диэтилфосфитом, дифенилфосфиноксидом и трифенилфосфином в присутствии бромистоводородной кислоты.

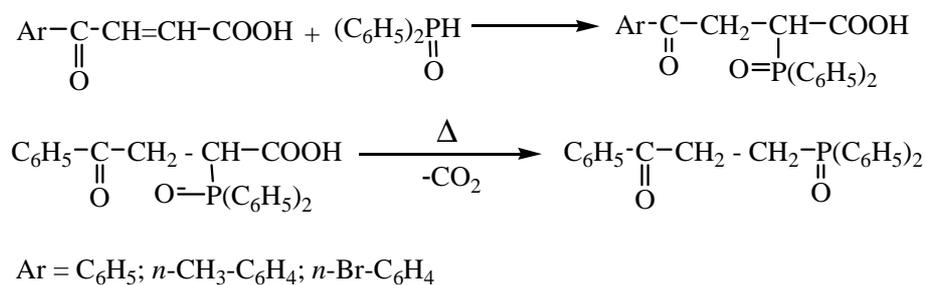
Установлено, что реакции с диэтилфосфитом удается осуществить в присутствии каталитических количеств этилата натрия или при нагревании в условиях межфазного катализа [10].



Исследования с дифенилфосфиноксидом, кроме теоретического интереса, были предприняты также с целью перехода к соединениям, обладающим высокой экстрагирующей способностью.

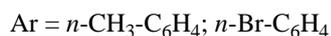
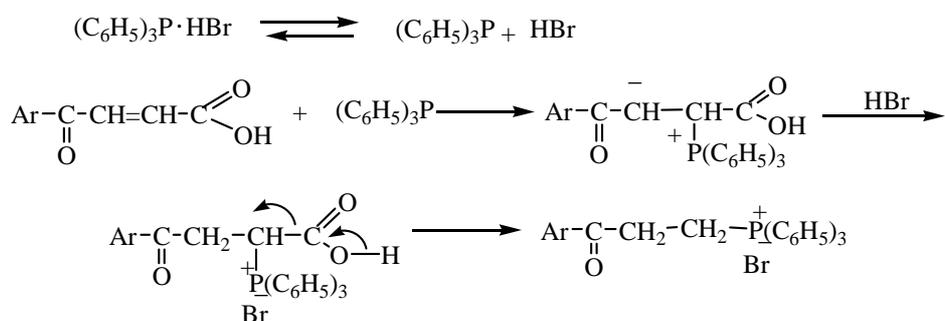
Широко известно, что одной из особенностей фосфорорганических соединений является их способность комплексоваться с ионами металлов. Наибольшей экстрагирующей способностью среди соединений четырехкоординированного фосфора обладают фосфиноксиды. Они находят широкое применение в аналитической химии, для очистки окружающей среды, умягчения воды, используемой в атомных реакторах, в медицине, нефтяной и газовой промышленности и т.д.

Установлено, что с дифенилфосфиноксидом из-за значительно более высокой нуклеофильности по сравнению с диэтилфосфитом реакции гладко протекают при простом нагревании реагентов в бензоле, приводя к продуктам α-присоединения – β-ароил-α-дифенилфосфорилпропионовым кислотам, с высокими выходами. Положение фосфорильной группировки в полученных соединениях четко установлено на основании исключительного образования при декарбоксилировании аддукта с β-бензоилакриловой кислотой β-(бензоилэтил)дифенилфосфиноксида, а не изомерного ему α-(бензоилэтил)дифенилфосфиноксида [11].

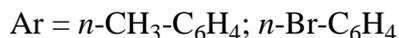
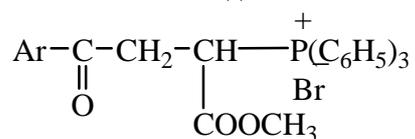


Исследования показали, что β -(*p*-бромбензоил)- и (*p*-толуил)акриловые кислоты при 50 °С легко реагируют с раствором трифенилфосфина в концентрированной бромистоводородной кислоте с образованием трифенил- β -ароилэтилфосфониевых солей [12].

Реакция протекает по схеме, включающей атаку нуклеофила с последующими протонированием и декарбоксилированием под действием электроноакцепторной фосфониевой группировки.

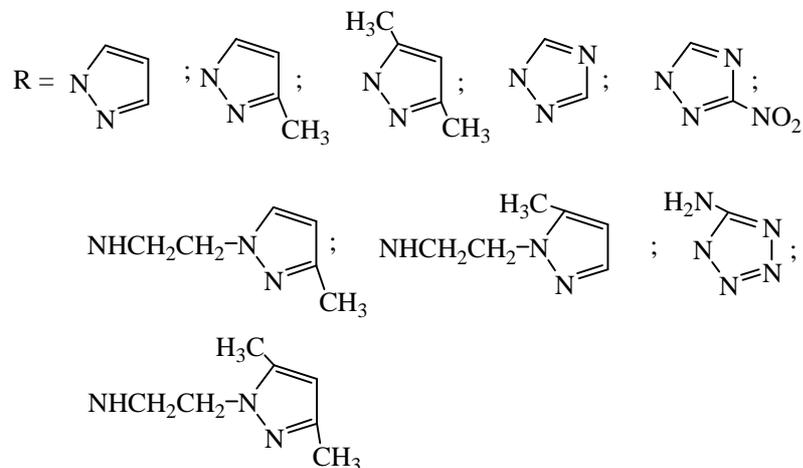
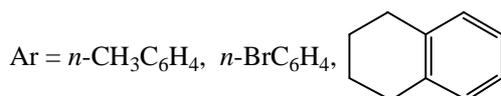
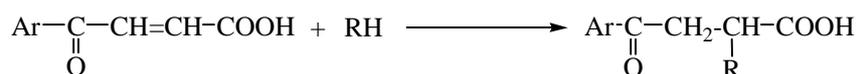


Аналогично названным β -ароилакриловым кислотам реагируют с раствором трифенилфосфина в бромистоводородной кислоте их метиловые эфиры, приводя к метиловым эфирам соответствующих α -(трифенилфосфонийбромидо)- β -ароилпропионовых кислот с высокими выходами.

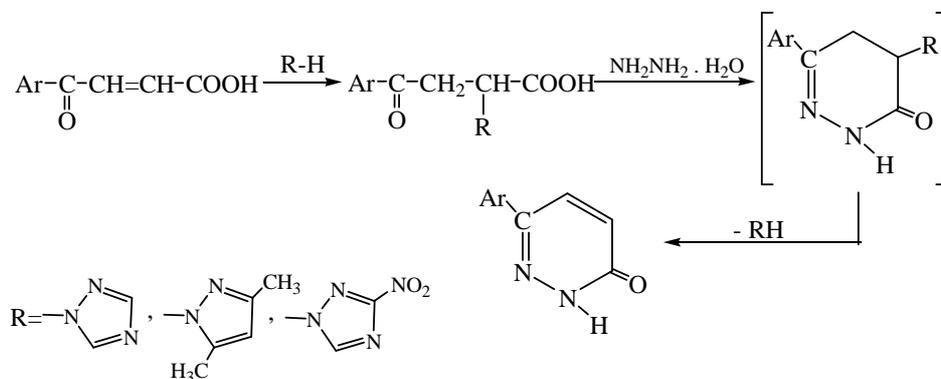


Из N-нуклеофилов нами изучено взаимодействие β -ароилакриловых кислот с азолами и гидрохлоридом гидроксиламина.

Взаимодействие β -ароилакриловых кислот с производными пиразола, триазола и тетразола уже при комнатной температуре в ацетоне и водном растворе едкого кали, как и следовало ожидать, привело к α -замещенным- β -ароилпропионовым кислотам с высокими выходами [13].

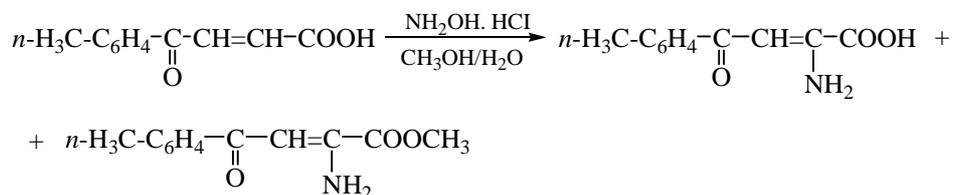


Интересные результаты были получены нами при гетероциклизации α -гетерил- β -ароилпропионовых кислот [11, 14]. Кипячение с водным раствором гидразина аддуктов с имидазолом, 1,2,4-триазолом и 3-нитро-1,2,4-триазолом привело к образованию, вместо ожидаемых аминотетрагидропиридазинов, 6-арил-2,3-дигидропиридазинов-3. Последние могли получиться только в результате первоначальной гетероциклизации с последующим отщеплением азота, поскольку известно, что β -ароилакриловые кислоты образуют с гидразином производные пиразолинкарбоновых кислот [15-17].

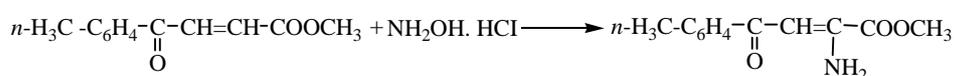


Полученные результаты позволяют заключить, что азолы могут служить в качестве защиты для синтеза производных дигидропиридазина из β -ароилакриловых кислот, синтез которых другими путями затруднен.

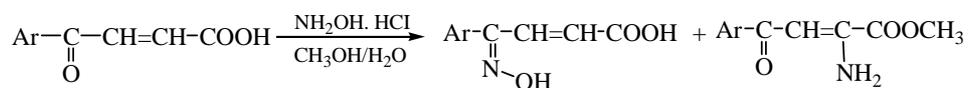
Интересные данные были получены при изучении взаимодействия (β -*p*-толуил)акриловой кислоты с гидрохлоридом гидроксилamina [14]. Неожиданным образом реакция в смеси $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ привела к образованию не оксима, а α -амино- β -(*p*-толуил)акриловой кислоты и ее метилового эфира с общим выходом 70%.



Аналогично при взаимодействии метилового эфира β -(*p*-толуил)акриловой кислоты с гидроксилaminом в присутствии и в отсутствие триэтиламина был получен метиловый эфир α -амино- β -(*p*-толуил)акриловой кислоты с выходами 58 и 61%, соответственно.



Картина изменилась при переходе к β -бензоил-, β -*p*-хлор- и β -(*p*-бромбензоил)акриловым кислотам. Во всех случаях в качестве основных продуктов реакции были получены соответствующие оксимы с выходами 71, 45 и 50%, соответственно. Им сопутствовали минорные продукты – метиловые эфиры соответствующих α -амино- β -ароилакриловых кислот в виде смесей *Z*- и *E*-изомеров с выходами 19, 21 и 15,5%.

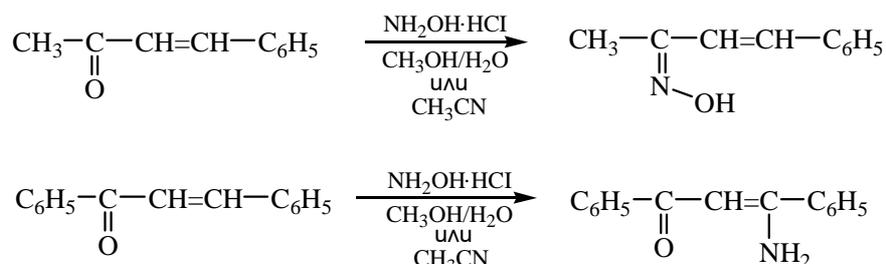


На примере α -(*p*-толуил)акриловой кислоты установлено, что на направление реакции решающим образом влияет природа растворителя. Так, при проведении реакции в ацетонитриле и бензоле, в отличие от метанола, единственным продуктом реакции оказался соответствующий оксим.

Таким образом, взаимодействие гидрохлорида гидроксилamina с β -ароилакриловыми кислотами протекает неоднозначно – с атакой нуклеофила либо по карбонильной группе, либо по двойной связи. Направление реакции определяется природой заместителя в ароматическом ядре и растворителя. Можно предположить, что электронодонорная метильная группа, понижающая электрофильность карбонильной группы, направляет атаку нуклеофила на двойную связь. Этому способствует и полярность растворителя.

В продолжение проведенных исследований было изучено поведение по отношению к Р- и N-нуклеофилам сравнительно менее электрофильных олефинов. В качестве объектов исследований были избраны бензальацетон и бензальацетофенон [18].

Оказалось, что названные кетоны ведут себя в реакциях с гидроксиламин гидрохлоридом по-разному – бензальацетон как в ацетонитриле, так и в смеси метанол-вода реагирует по карбонильной группе с образованием оксима, бензальацетофенон – по двойной связи с образованием енамина.

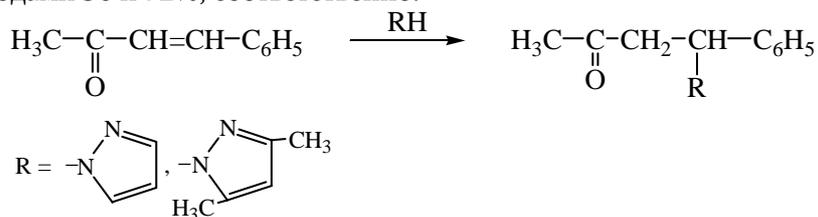


Различие в поведении этих кетонов обусловлено, по всей вероятности, их разной электрофильностью. Сильный мезомерный эффект фенильной группы в бензальацетофеноне, по-видимому, уменьшая электрофильность карбонильного углерода, направляет атаку нуклеофила на двойную связь.

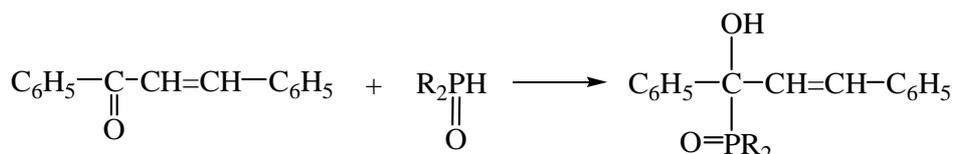
В литературе имеется много работ, посвященных двойственной реакционной способности указанных енонов в различных реакциях. Особенно много работ посвящено взаимодействию бензальацетона и бензальацетофенона с диалкилфосфитами [19-22]. Авторы этих работ сообщают, что в случае α,β -ненасыщенных арилкетонов β -кетофосфонат является единственным продуктом реакции, в случае же алкилкетонов образуются как продукты 1,4-присоединения, так и аддукты по карбонильной группе.

Данные авторов находятся в соответствии с полученными нами в реакциях с гидроксиламином.

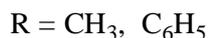
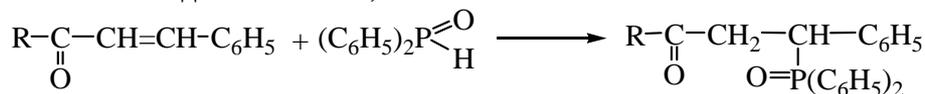
Из N-нуклеофилов нами исследовано также взаимодействие изучаемых кетонов с пиразолом и 3,5-диметилпиразолом. В обоих случаях получены аддукты по двойной связи с выходами 56 и 72%, соответственно.



Согласно работе [23], диалкилфосфиноксиды образуют с бензальацетофеноном α -оксифосфиноксиды.

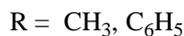
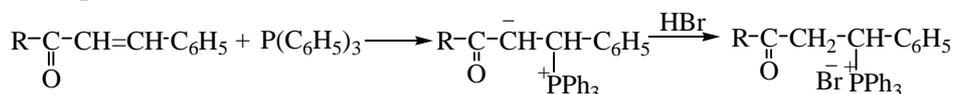


Нами установлено иное направление реакций бензальацетона и бензальацетофенона с дифенилфосфиноксидом, приведших к образованию аддуктов по двойной связи с выходами 52 и 61%, соответственно.



В этих реакциях, на наш взгляд, нельзя полностью исключить и протекание фосфоротропных перегруппировок.

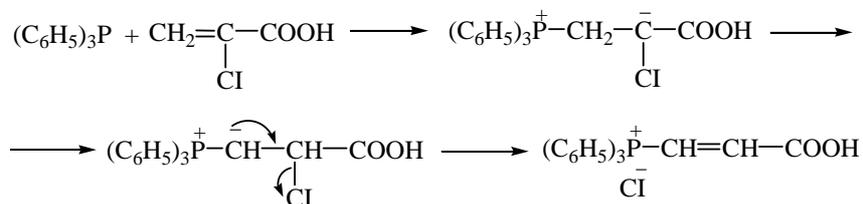
Исследования показали, что трифенилфосфин в растворе бромистоводородной кислоты гладко реагирует с бензальацетоном и бензальацетофеноном, приводя к продуктам присоединения с высокими выходами.



Реакции с галогенакриловыми кислотами, их производными и предшественниками

В литературе имеется большое число работ, посвященных изучению взаимодействия галогенакриловых, дигалогенпропионовых кислот и их производных с нуклеофилами, в том числе с аминами. Реакции этих соединений с Р-нуклеофилами мало исследованы.

Нами изучено взаимодействие трифенилфосфина с α-хлоракриловой кислотой, приведшее к образованию Е-3-(трифенилфосфонийхлоридо)акриловой кислоты [24]. Реакция протекает по схеме, включающей атаку фосфина по терминальному углеродному атому кислоты, с последующими переанионизацией и выскоком хлора.



Паттенденом и Волкером было установлено, что β -галогенакриловые кислоты гладко реагируют с трифенилфосфином в бензоле при 0-25°C с образованием фосфониевых солей с 2-карбоксивинильной группой и, что особенно примечательно, они независимо от конфигурации исходного галогенида во всех случаях приводят к E-продуктам [25].

Нами изучено также взаимодействие трифенилфосфина с β -хлор- и β -бромметакриловыми кислотами [24, 26]. Взаимодействием компонентов в кипящем ацетонитриле в первом случае была получена 3-(трифенилфосфонийхлоридо)-2-метилпропионовая кислота с выходом 63%. Та же реакция при комнатной температуре привела к изомерной 3-(трифенилфосфонийхлоридо)метакриловой кислоте, выход которой при стоянии компонентов в сухом бензоле в течение 10 сут составил 34%. В случае же β -бромметакриловой кислоты с трифенилфосфином в бензольном растворе при комнатной температуре была получена 3-(трифенилфосфонийбромидо)метакриловая кислота почти с количественным выходом. При проведении этой же реакции в кипящем ацетонитриле была получена смесь 3-(трифенилфосфонийбромидо)-2-метилпропионовой кислоты с бис(трифенилфосфонийбромидометил)уксусной кислотой, образовавшейся в условиях реакции в результате присоединения трифенилфосфина к моносоли с метиленовой группой.

3-(Трифенилфосфонийбромидо)метакриловая кислота получается в результате замещения по тетраэдрическому механизму с промежуточным образованием карбаниона "некоторой стабильности", 3-(трифенилфосфонийбромидо)-2-метилпропионовая кислота – в результате "необычной" изомеризации первой с перемещением кратной связи в сторону, противоположную от фосфора. Некоторые примеры такой изомеризации были описаны нами ранее [27-29].

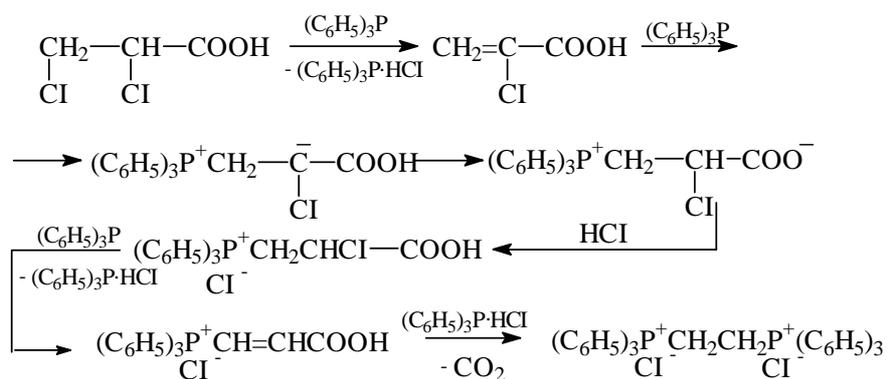
Установлено, что изомеризация указанной β,γ -непредельной соли в β,γ -изомер наблюдается и при кипячении в ацетонитриле или воде в отсутствие трифенилфосфина и может быть предотвращена проведением реакции с трифенилфосфинбромгидратом или трифенилфосфином в растворе бромистоводородной кислоты. Обратная изомеризация имеет место при щелочном гидролизе метиленового изомера при комнатной температуре, приводящем к образованию продукта α -фенильной миграции [26].

В продолжение исследований нами изучены реакции трифенилфосфина с потенциальными α,β -непредельными кислотами – 2,3-дихлорпропионовой, 2,3-дибромпропионовой, и их производными [30].

Исследования показали, что 2,3-дихлорпропионовая кислота с трифенилфосфином в ацетонитриле при соотношении реагентов 1:2 при 50°C образует 1,2-бис(трифенилфосфонийхлоридо)этан с выходом 68%.

Реакция протекает, по всей вероятности, по схеме, включающей дегидрохлорирование дихлорпропионовой кислоты до α -хлоракриловой, присоединение трифенилфосфина, переанионизацию образовавшегося бетаина, повторное дегидро-

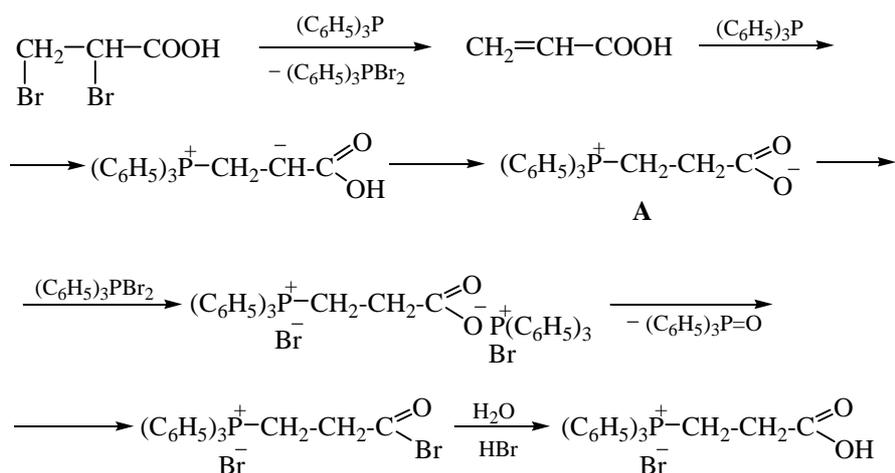
хлорирование и присоединение второй молекулы трифенилфосфина с декарбоксилированием.



Подтверждение предложенной схемы было получено фиксированием в спектрах ЯМР ^1H промежуточных продуктов при проведении реакции в бензоле.

Как и следовало ожидать, картина полностью изменилась при переходе от дихлорпропионовой кислоты к ее бромному аналогу. Как известно, фосфины отличаются высокой бромфильностью и легко отщепляют молекулу брома из вицинальных галогенидов. Наличие электроноакцепторной карбоксильной группы в молекуле 2,3-дибромпропионовой кислоты способствует этой реакции. Исходя из сказанного естественно исключительное образование из 2,3-дибромпропионовой кислоты и трифенилфосфина в кипящем ацетонитриле после гидролиза 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и трифенилфосфиноксида с выходами (73% при соотношении реагентов 1:2).

Реакция, по всей вероятности, протекает по схеме, включающей дебромирование исходной кислоты в акриловую, образующую со второй молекулой трифенилфосфина О-бетаин **A**, стабилизирующийся под действием дибромидо трифенилфосфина в бромангидрид 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты.



Для проверки предложенной схемы нами изучена реакция трифенилфосфина с акриловой кислотой [31].

Взаимодействие компонентов в бензоле при комнатной температуре привело к О-бетаину, переходящему под действием йодистого метила в соответствующий метиловый эфир почти с количественным выходом.

Следует отметить, что Р.А.Черкасов с сотр. 1998 г сообщили о том, что трифенилфосфин с акриловой кислотой в растворе хлороформа при комнатной температуре образует кристаллический продукт, содержащий одну молекулу акриловой кислоты и две молекулы воды на три молекулы 3-трифенилфосфонийэтилкарбоксилата, дающий с йодистым метилом метиловый эфир акриловой кислоты [31].

Различие результатов, полученных нами и названными авторами, можно было приписать влиянию растворителя. Однако тщательное повторение опыта Р.А.Черкасова и сотр. привело к образованию того же О-бетаина.

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

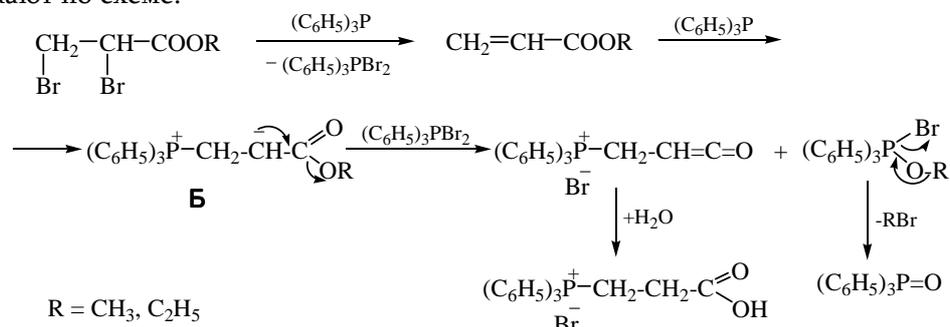
В продолжение исследований была изучена реакция с трифенилфосфином эфиров 2,3-дибромпропионовой кислоты, не содержащих способных участвовать в стабилизации бетаинов протонов карбоксильной группы [32].

По утверждению Тунга и Специале, при взаимодействии метилового эфира 2,3-дибромпропионовой кислоты с эквимольным количеством трифенилфосфина в кипящем абсолютном эфире или абсолютном бензоле при комнатной температуре образуются $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr}_2$ и метиловый эфир акриловой кислоты, не изменяющийся при добавлении второй молекулы трифенилфосфона [33].

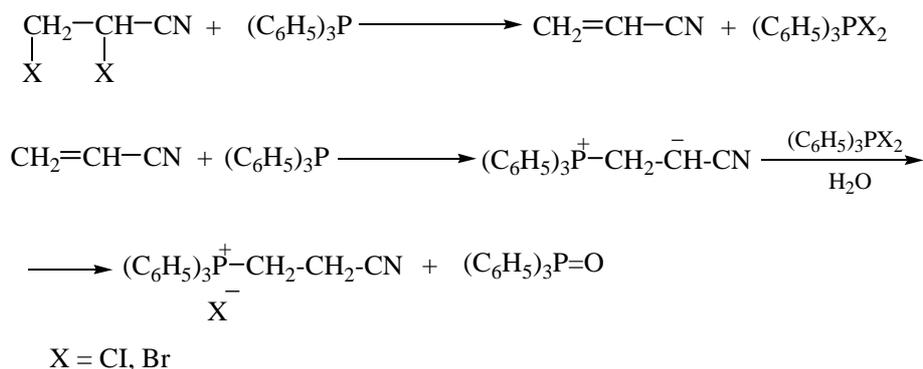
Наши исследования показали, что результаты, опубликованные авторами, как и ожидалось, ошибочны. При точном повторении их опытов с двойным мольным количеством трифенилфосфина как в эфире, так и в бензоле после гидролиза наряду с

трифенилфосиноксидом была получена 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовая кислота с высокими выходами.

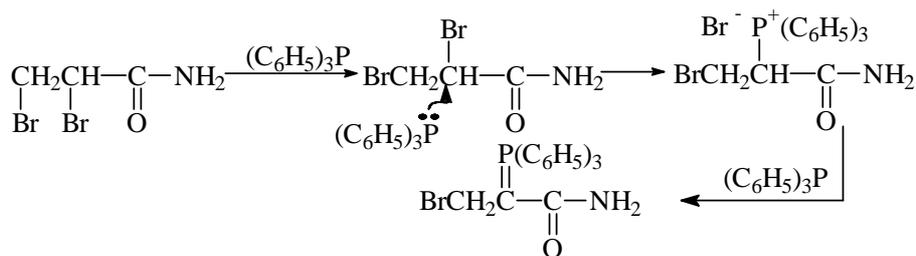
Аналогичная картина наблюдалась и в случае этилового эфира. Реакции протекают по схеме:



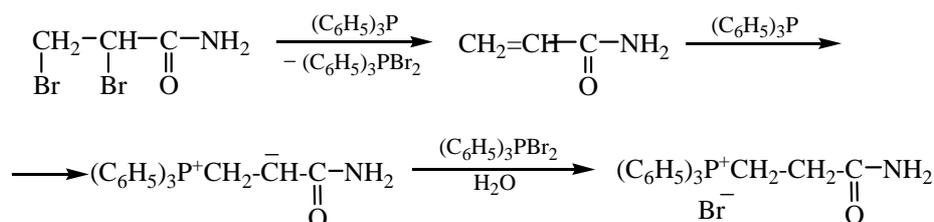
Сходно с 2,3-дибромпропионовой кислотой ведет себя 2,3-дибромпропионитрил, приводя после кипячения в ацетонитриле с двойным мольным количеством трифенилфосфина к образованию 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионитрила с выходом 53% [31]. Исключительное образование продукта дегалоидирования имело место и при переходе к дихлорпропионитрилу. Полученные результаты кажутся неожиданными при сравнении с полученными в случае сходно построенных кислот. Однако они находятся в соответствии с высокой галофильностью фосфинов. Введение такой электроноакцепторной группы, как нитрильная, позволяет, отщепиться атому хлора в виде катиона [30].



Тунгом и Специале было изучено также взаимодействие трифенилфосфина с амидом 2,3-дибромпропионовой кислоты [33]. Согласно утверждению авторов, взаимодействие компонентов в диоксане при 20-25 °С и соотношении реагентов 1:2 привело к илиду, образовавшемуся по схеме:



Однако при тщательном повторении опыта Тунга и Специале после гидролиза нами был получен амид 3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты с высоким выходом [31].



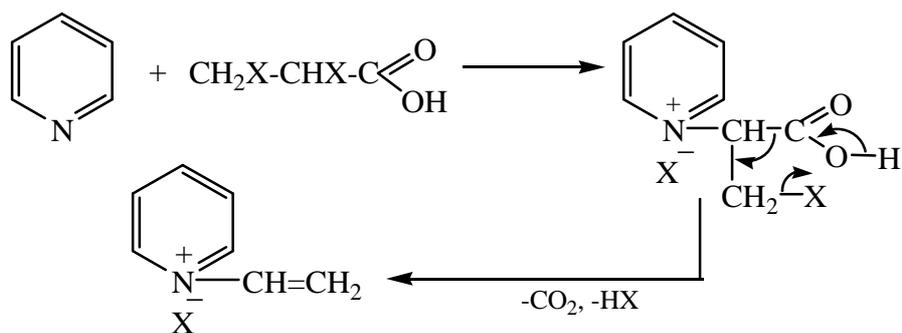
Таким образом, как и следовало ожидать, дибромпропионовая кислота, ее эфиры, нитрил и амид реагируют с трифенилфосфином по единой схеме, первым актом которой является дебромирование.

Для сравнения поведения дигалогенпропионовых кислот и их нитрилов по отношению к трифенилфосфину и третичным аминам нами исследованы их реакции с алифатическими третичными аминами и пиридином [30]. В литературе почти полностью отсутствуют данные по взаимодействию дигалогенпропионовых кислот с третичными аминами.

Нами найдено, что 2,3-дихлорпропионовая кислота гладко реагирует с триметил-, триэтил-, диметилаллил- и диэтил- γ -диметилаллиламинами при кипячении в ацетонитриле с образованием продуктов дегидрохлорирования – α -хлоракриловой кислоты и гидрохлоридов аминов с почти количественными выходами. Аналогично ведет себя 2,3-дибромпропионовая кислота.

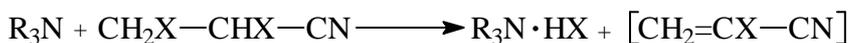


Картина полностью меняется при переходе к пиридину. Его взаимодействие с дигалогенпропионовыми кислотами привело к исключительному образованию винилпиридиниевых солей с высокими выходами. Реакции протекают, по всей вероятности, по схеме нуклеофильного замещения, декарбоксилирования и анионизации галоида.



X = Cl, Br

Взаимодействие дигалогенпропионовых кислот с пиридином может быть предложено в качестве удачной альтернативы существующим способам получения солей винилпиридиния. Интересно отметить, что нитрилы вышеуказанных дигалогенпропионовых кислот образуют с третичными аминами, в том числе с пиридином, исключительно продукты дегидрогалогенирования. Выходы гидрогалогенидов аминов почти количественные.

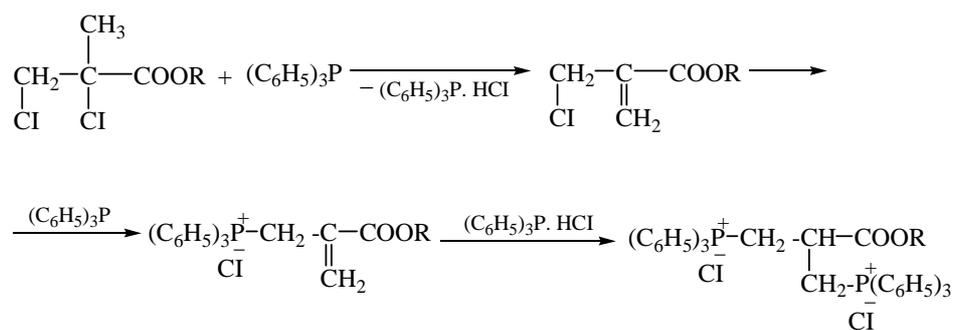


X = Cl, Br

В ходе проведенных исследований нами разработан эффективный способ синтеза α -хлоракриловой кислоты взаимодействием 2,3-дихлорпропионовой кислоты с триэтиламинем [30].

С целью выявления влияния α -метильного заместителя на ход протекающих реакций нами изучено взаимодействие трифенилфосфина с 2-метил-2,3-дигалогенпропионовыми кислотами и их эфирами [34]. Установлено, что 2-метил-2,3-дигалогенпропионовая кислота и ее метиловый эфир при соотношении 1:2 образуют с трифенилфосфином бис(трифенилфосфонийхлоридометилен)уксусную кислоту и ее метиловый эфир.

Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции по схеме, включающей дегидрохлорирование за счет менее протоноподвижного водородного атома метильной группы с последующими кватернизацией и присоединением трифенилфосфина к метиленовой группе.



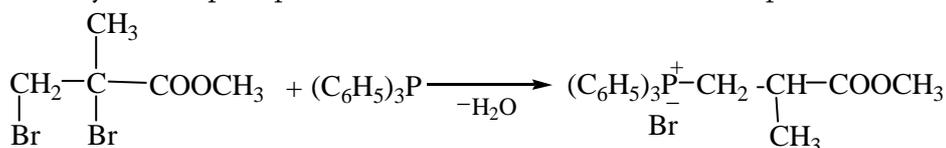
R = H, CH₃

Альтернативный вариант с отщеплением протона хлорметиленовой группы с последующей изомеризацией исключается, т.к. нами четко установлено, что 3-(трифенилфосфонийбромидо)метакриловая кислота не переходит в метиленовый изомер в присутствии протонов.

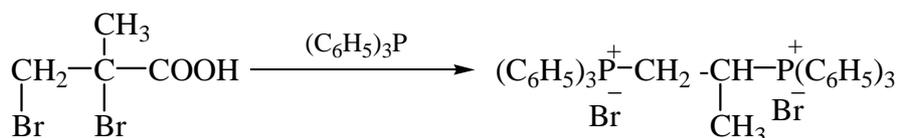
Неожиданный ход дегидрохлорирования, по-видимому, может быть объяснен большей легкостью перемещения электронного облака в образовавшейся карбокатионидной частице от С-Н связи метильной группы по сравнению с хлорметиленовой.

Интересные результаты были получены при переходе к бромным аналогам изучаемых соединений. Взаимодействие дибромэфира с трифенилфосфином, по полной аналогии с производными 2,3-дибромпропионовой кислоты, по схеме дебромирования после гидролиза привело к образованию метилового эфира 2-метил-3-(трифенилфосфонийбромидо)пропионовой кислоты и трифенилфосфиноксида.

В случае дибромпропионовой кислоты в аналогичной реакции неожиданно был



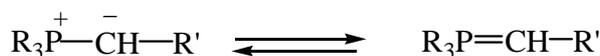
получен 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)пропан.



Реакции с неперделными аммониевыми солями. Нуклеофильное присоединение к винильной группе пиридиниевой соли

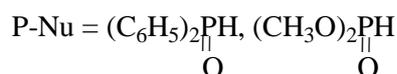
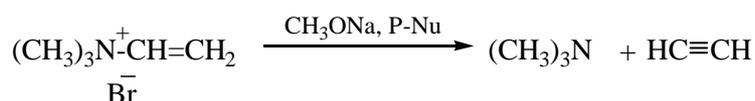
Реакции Р- и N-нуклеофилов с различно построенными четвертичными фосфониевыми солями широко исследованы. Особое место занимают среди этих превращений фосфониевые соли с α,β-неперделной группой [35-52]. В отличие от этого в литературе полностью отсутствуют данные об участии в таких реакциях

виниламмониевых солей. По утверждению Доеринга и др., последние в этих реакциях инертны, что объяснялось ими с точки зрения "d-орбитального резонанса", т.е. тем, что промежуточно образующиеся в результате β -атаки нуклеофила α -карбанионы в случае фосфониевых и сульфониевых соединений стабилизируются наличием мезомерной иленовой формы с двойной связью Э-С, что в случае аммониевых соединений невозможно [53]. Например,



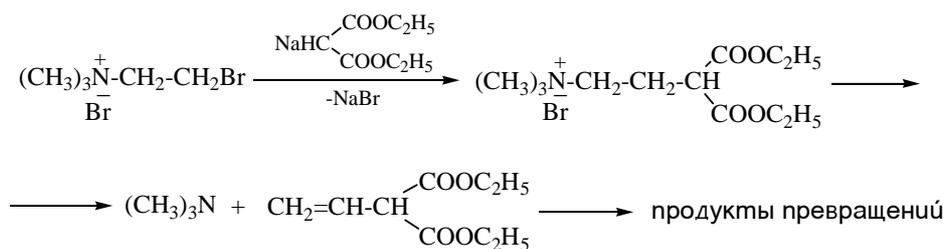
В недавно вышедшей работе было сообщено о присоединении малонат-аниона к триметилвиниламмоний бромиду [54]. Однако последний в исследовании авторов являлся лишь предполагаемым промежуточным, поскольку они исходили из триметил- β -бромэтиламмоний бромида. Поэтому интерпретация полученных ими данных вызывала некоторые сомнения.

Нами исследованы реакции триметилвиниламмоний бромида с фосфорными нуклеофилами [55]. Установлено, что взаимодействие этой соли с дифенилфосфин-оксидом и диметилфосфитом в кипящем спирте в присутствии метилата натрия приводит к образованию продуктов не присоединения, а β -отщепления – триметиламина и ацетилена.

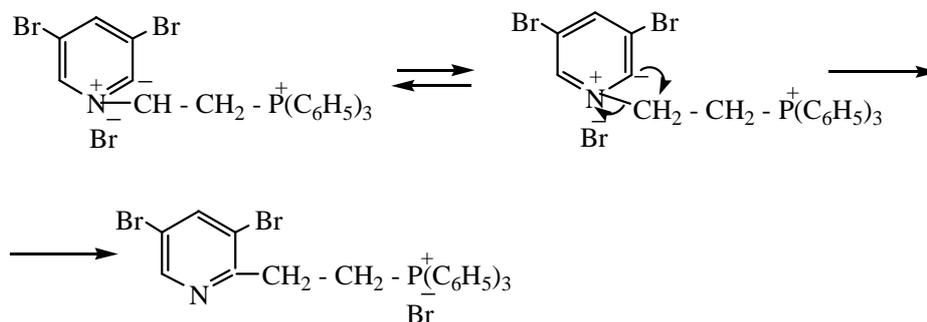


Отсутствие продуктов присоединения в проведенных опытах побудило нас проверить интерпретацию данных, приведенных в работе по взаимодействию триметил- β -бромэтиламмоний бромида с малонат-анионом. Как и ожидалось, реакция винильной соли с последним привела к образованию не продукта присоединения, а продуктов β -распада.

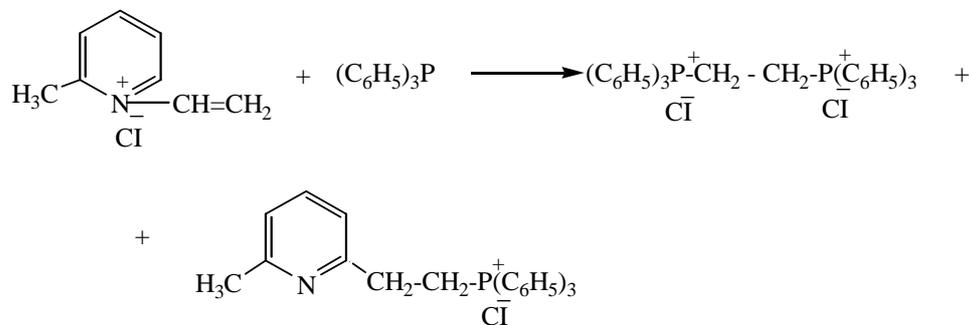
Образование же продуктов, выделенных в этой работе, происходит, по всей вероятности, в результате нуклеофильного замещения по схеме:



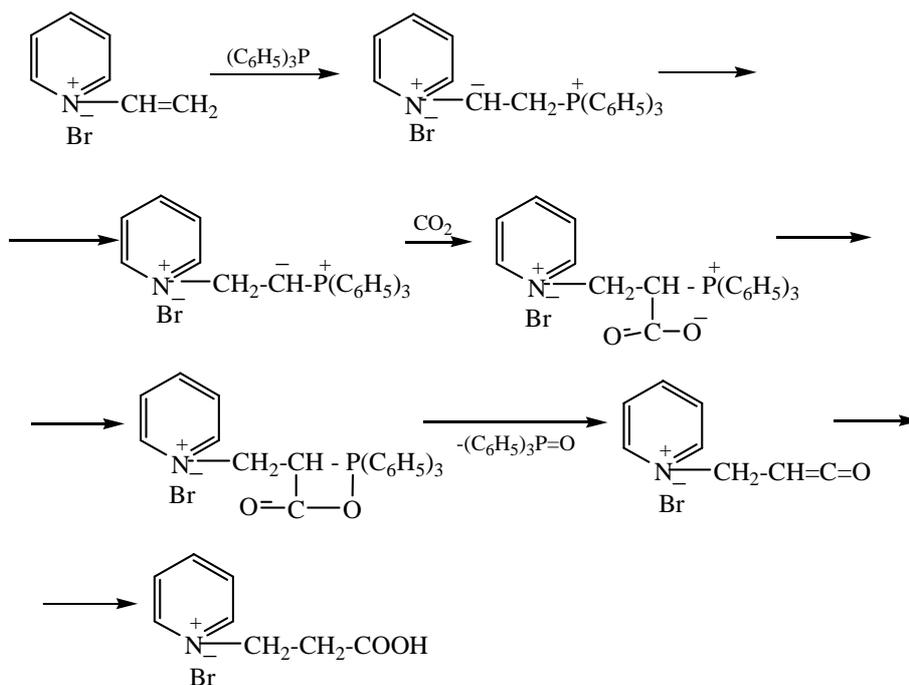
Второй продукт получился, по всей вероятности, в результате переанионизации первоначально образовавшегося бетаина с последующей стивенсовской перегруппировкой с участием винильной группы пиридиниевого кольца.



Аналогично реагирует с трифенилфосфином винилпиридиний хлорид, приводя к образованию бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и продукта перегруппировки Стивенса.



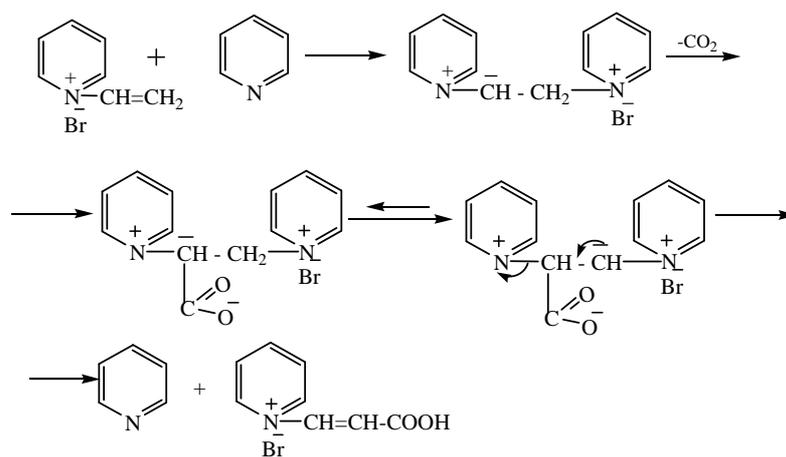
В продолжение исследований нами осуществлено взаимодействие винилпиридиний бромида с трифенилфосфином кипячением в смеси бромистоводородной кислоты и ацетонитрила [57]. В результате реакции неожиданным образом была получена β -пиридинийбромидопропионовая кислота. Ее образование происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей атаку трифенилфосфина по винильной группе, переанионизацию и взаимодействие образовавшегося β -пиридинийэтилфосфониевого илida с углекислым газом по реакции Виттига. Углекислый газ же получается, по-видимому, в результате гидролиза ацетонитрила и декарбоксилирования образованной уксусной кислоты под действием аммиака.



Образование пиридинийбромидопропионовой кислоты при взаимодействии винилпиридинийбромида с трифенилфосфином в смеси ацетонитрила и водного раствора бромистоводородной кислоты подтверждает предложенную схему реакции, включающую нуклеофильное присоединение и илитообразование.

Интересные данные были получены нами при кипячении винилпиридиний бромида с пиридином в растворе ацетонитрила. В качестве продукта реакции в этом случае была выделена β -пиридинийбромидоакриловая кислота, образовавшаяся с выходом 36%.

Реакция протекает, по всей вероятности, как и в случае трифенилфосфина, по схеме нуклеофильного присоединения:



Таким образом, на примере пиридиниевых солей нами впервые осуществлено нуклеофильное присоединение к винильной группе четвертичной аммониевой соли.

ՈՐՈՇ ԱԿՏԻՎԱՑՎԱԾ ՕԼԵՖԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՆԱԽՈՐԴՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎԱՆԵՐԸ P- ԵՎ N-ՆՈՒՎԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ռ. Ջ. ԽԱՉԻԿՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ակնարկում սխտեմավորված են մեր կողմից ստացված և որոշ գրական տվյալներ նվիրված արոհիլ- և հալոգենակրիլաթթուների և վերջինների նախորդների հետ ֆոսֆոր- և ազոտնուկլեոֆիլների փոխազդեցությանը: Քննարկված են նաև վինիլամոնիումային աղերի ռեակցիաները ֆոսֆոր- և ազոտնուկլեոֆիլների հետ:

INTERACTION OF P- AND N-NUCLEOPHILES WITH SOME ACTIVATED OLEFINES AND THEIR PRECURSORS

R. J. KHACHIKYAN and M. H. INJIKIAN

Among nucleophilic reactions of phosphorus (III) and nitrogen their interaction with electrondeficite alkenes. In present review our and some literatury data on interaction of phosphorus and nitrogen nucleophily with aroylacrilic, halogenacrylic acids and their precursors are systematized. Reactions P- and N-nucleophiles with vinylammonium salts are considered also.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Raphael R.A.* // Nature, 1947, v. 160, p. 261.
- [2] *Несмеянов А.Н., Рыбинская М.И., Рыбин А.Н.* // Успехи химии, 1967, т. 36, с. 1089.
- [3] *Frazer M.M., Raphael R.A.* // J.Chem.Soc., 1950, p. 2245.
- [4] *Moreau R.C., Loiseau P.* // Compt.Rend.Acad. Sc., 1976, v. 283, p. 589.
- [5] *Cromwel N.H., Greger P.L., Cook K.E*// J.Am.Chem.Soc., 1956, v. 78, p. 4412.
- [6] *Bogert M.T., Ritter J.J.* // J.Am.Chem.Soc., 1925, v. 47, p. 526.
- [7] *Kohler E.P.* // J.Am.Chem.Soc., 1919, v. 41, p. 764.
- [8] *Bougault J.* // Ann.Chim.Phys., 1908, v. 15, p. 491 / С.А., 1909, v. 3, p. 906.
- [9] *Tant U.C., Caur B.F., Schukh N.U.* // Indian J.Chem.Soc., 1989, B. 28, p. 947.
- [10] *Хачикян Р.Дж., Котикян С.Ю., Агбальян С.Г.* // Хим.ж.Армении, 1999, т. 52, №1-2, с. 90.
- [11] *Хачатрян Р.А., Хачикян Р. Дж., Карамян Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М. Г.* // ХГС, 2004, №4, с. 541.
- [12] *Хачикян Р. Дж., Карамян Н.В., Инджикян М. Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 12, с. 1984.
- [13] *Хачикян Р.Дж.* // Хим.ж.Армении, 2007, т. 60, №3, с. 501.
- [14] *Хачикян Р. Дж., Карамян Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М. Г.* // Изв. РАН, Сер. хим., 2004, №8, с.1923.
- [15] *Soliman E.A.* // Rev.Roum.Chem., 1978, v. 23, №11-12, p. 1597.
- [16] *Nada A.A.* // Efypt.J.Chem., 1978, v. 19, №4, p. 621.

- [17] *Nineham A. W., Raphael R.A.* // J.Chem.Soc., 1949, p. 118.
- [18] *Карамян Н.В.* Автореф. дисс. "Взаимодействие β-ароилакриловых кислот и некоторых родственных соединений с Р- и N-нуклеофилами" канд. хим. наук. Ереван, 2007.
- [19] *Kohler E.P.* // Am.Chem.J., 1907, v. 38, p. 511.
- [20] *Галкин В.И., Халиль Аль Кудри, Бахтиярова И.В., Черкасов Р.А.* // ДАН СССР, 1989, т. 305, ¹⁴, с. 872.
- [21] *Арбузов Н.* // Изв. АН СССР, Сер. хим., 1979, №7, с. 1585.
- [22] *Тудрий Г.А., Фуженкова А.В.* // ЖОХ, 1978, 48, №3, с. 542.
- [23] *Галкин В.И., Учарова А.Б., Бахтиярова И.В., Собанов А.А., Зимин М.Г., Черкасов Р.А., Пудовик А.Н.* // ДАН СССР, 1983, т. 268, №1, с. 105.
- [24] *Хачатрян Р.А., Котикян С.Ю., Хачикян Р.Дж., Паносян Г.А., Мирзаханян М.Р., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2003, т. 73, вып. 10, с. 1594.
- [25] *Pattenden V.J., Walker J.* // J.Org.Chem.Soc., 1969, №4, p. 531.
- [26] *Хачикян Р.Дж., Товмасян Н.В., Паносян Г.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2006, т. 76, вып. 10, с. 1617.
- [27] *Хачатрян Р.А., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1974, т. 28, с. 682.
- [28] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Киноян Ф.С., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1986, т. 56, №1, с. 231.
- [29] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Киноян Ф.С., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1987, т. 40, №1, с. 696.
- [30] *Хачикян Р.Дж., Товмасян Н.В., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2005, т. 75, вып. 12, с. 1978.
- [31] *Галкин В.И., Бахтиярова Ю.В., Полежаева Н.Н., Галкина И.В., Черкасов Р.А.* // ЖОХ, 2002, т. 72, вып. 3, с. 404.
- [32] *Хачикян Р.Дж., Товмасян Н.В., Инджикян М.Г.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №3, с. 74.
- [33] *Tung C.C., Speziale A.J.* // J.Org.Chem., 1963, v. 28, №6, p. 1512.
- [34] *Хачикян Р.Дж., Товмасян Н.В., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2007, т. 77, №6, с. 1034.
- [35] *Shen Janchang, Jao Jiangzhao* // J.Org.Chem., 1996, v. 61, №24, p. 8659.
- [36] *Schweizer E.E., Smucker L.D., Votral R.J.* // J.Org.Chem., 1966, v. 31, №2, p. 467.
- [37] *Meyers A.I., Lawson J.P., Carver D.R.* // J.Org.Chem., 1981, v. 46, №15, p. 3119.
- [38] *Keough P.T., Grayson M.* // J.Org.Chem., 1964, v. 29, №3, p. 631.
- [39] *Howe R.K., Berger P.A.* // J.Org.Chem., 1974, v. 39, №24, p. 3498.
- [40] *Schweizer E.E., Wehmann A.T.* // J.Chem.Soc., 1971 (C), s. 343.
- [41] *Schweizer E.E., Wehmann A.T., Nycz D.M.* // J.Org.Chem., 1973, v. 38, №8, p. 1583.
- [42] *Totu Minami, Nabuo Harui, and Juki Taniguchi.* // J.Org.Chem., 1986, v. 51, №19, p. 3572.
- [43] *Cristau Henri-Jean, El Hamad Karim, Torreilles Eliane.* // Phosphor and Sulfur, 1992, v. 66, №1-4, p. 47.
- [44] *Hewson A.T.* // Tetr. Lett., 1978, p. 3267.
- [45] *Bestmann H.J., Roth K.* // Tetrahedron Lett., 1981, v. 22, №18, p. 1681.
- [46] *McIntosh J.M., Goodbrand H.B.* // Synthesis, 1974, №12, p. 862.
- [47] *Edward E.S., Choong S.K.* // J.Org.Chem., 1971, v. 36, №26, p. 4033.
- [48] *Edward E.S., Choong S.K.* // J.Org.Chem., 1971, v. 36, №26, p. 4041.
- [49] *Schweizer E., Labaw C.S.* // J.Org.Chem., 1973, v. 38, №17, p. 3069.
- [50] *Horner L., Saaman S.* // Phosphorus, 1974, v. 4 №1, s. 1.

- [51] *Saaman S.* // Chem Ber., 1978, В III, №2, s. 579.
- [52] *Schweizer E.E., Kopy C.M.* // J.Org.Chem, 1971, v. 36, №11, p. 1489.
- [53] *Von Doering W.E., Schreiber K.C.* // J.Am.Chem.Soc., 1955, v. 77, p. 514.
- [54] *Кочарян С.Т., Овсепян В.С., Бабахаян А.В., Овакимян С.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 110.
- [55] *Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Инджикян М.Г.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №4, с. 110.
- [56] *Хачикян Р.Дж., Давтян С.Л., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г.* // Хим.ж.Армении, 2006, т. 59, №4, с. 118.
- [57] *Давтян С.Л.* Автореф. дисс. "Взаимодействие ненасыщенных аммониевых солей с фосфорными нуклеофилами" канд. хим. наук. Ереван, 2007.