

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **61, №2, 2008** Химический журнал Армении

УДК 661.718.1+661.52

**ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ПРИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГИДРОБРОМИДА ТРИФЕНИЛФОСФИНА С
ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ**

Г. Б. БАГДАСАРЯН, А. В. ХАЧАТРЯН, П. С. ПОГОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

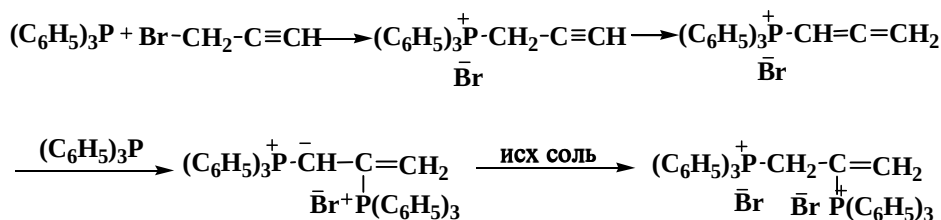
Институт органической химии НТЦ ОФХ
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 I 2008

Установлено, что пропаргилбромид образует с трифенилфосфином 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)-1-пропен. Тот же продукт получается при взаимодействии гидробромида трифенилфосфина с метилпропаргилморфолиний бромидом в ацетонитриле. Полученные данные свидетельствуют в пользу существования в растворах равновесия между гидробромидом трифенилфосфина и трифенилфосфином и бромистым водородом. Продукт нуклеофильного замещения получен также в реакциях трифенилфосфина и его гидробромида с (нафтилметил)пропаргилпиридинийбромидом и гидробромида трифенилфосфина с диметил(нафтилметил)пропаргиламмоний бромидом.

Библ. ссылок 1.

В поисках эффективного способа получения трифенилпропаргилфосфоний бромида нами установлено, что трифенилфосфин образует с пропаргилбромидом в абсолютном эфире или бензоле 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)-1-пропен с выходом ~44%. Реакция происходит по схеме, включающей образование трифенилпропаргилфосфоний бромида с последующими алленообразованием и присоединением трифенилфосфина.

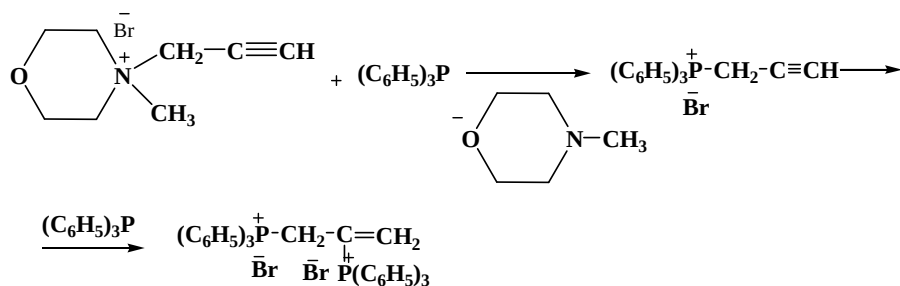


Неожиданным образом названная биссоль была получена и в реакции гидробромида трифенилфосфина с метилпропаргилморфолиний бромидом в кипящем ацетонитриле.

Полученные данные могут быть объяснены с точки зрения высказанного нами ранее предположения о существовании в растворах равновесия между гидробромидом трифенилфосфина и трифенилфосфином и бромистым водородом [1].

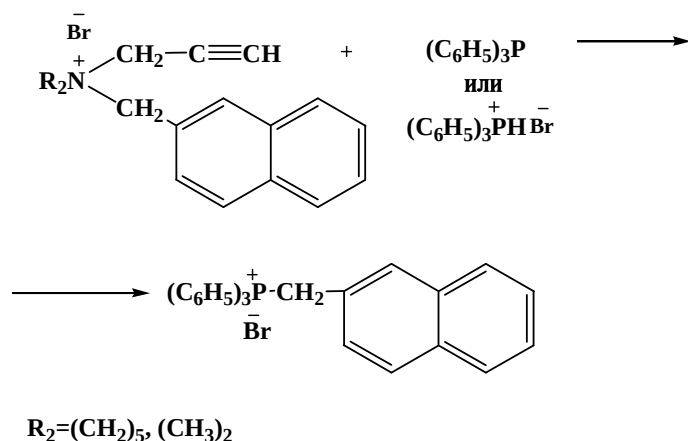


Реакция происходит по схеме, включающей нуклеофильную атаку высвободившегося трифенилфосфина по α -углеродному атому аммониевой соли с образованием трифенилпропаргилфосфоний бромида, реагирующего с трифенилфосфином по вышеприведенной схеме.



Образование 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)-1-пропена, правда с небольшим выходом, имело место и при взаимодействии гидробромида трифенилфосфина с триэтилпропаргиламмоний бромидом. По всей вероятности, более высокая нуклеофильность триэтиламина по сравнению с метилморфолином затрудняет протекание нуклеофильного замещения.

Продукт нуклеофильного замещения аминогруппы трифенилфосфином был получен также в реакциях трифенилфосфина и его гидробромида с (нафтилметил)пропаргилпиперидинийбромидом и гидробромида с диметил(нафтилметил)пропаргиламмоний бромидом.



Как видно из схемы, замещение происходит исключительно у нафтилметильной группы, что связано, по всей вероятности, с большей подвижностью этой группы в реакциях нуклеофильного замещения по сравнению с пропаргильной.

Строение полученных соединений установлено с помощью данных ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектров.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР получены на спектрометре фирмы "Вариан Mercury 300" с частотами 300,08, 121,75 и 75,46 МГц на ядрах ^1H , ^{31}P и ^{13}C , соответственно, при температуре 303 К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для спектров ЯМР ^1H и ^{13}C и сигнала ортофосфорной кислоты как внешнего стандарта для спектров ЯМР ^{31}P . ИК спектры сняты на приборах "UR-20" и "Specord IR-75".

Взаимодействие трифенилфосфина с пропаргилбромидом в эфире. К раствору 6,6 г (0,0252 моля) трифенилфосфина в 30 мл абсолютного эфира в токе азота по каплям прибавляли 3 г (0,0165 моля) пропаргилбромида. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, несколько раз промывали абсолютным эфиром, затем минимальным количеством сухого ацетонитрила, снова эфиром и высушивали в вакууме. Получили 4,0 г (44,0%) 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)1-пропена с т. пл. 275°C. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1620, ($\text{C}=\text{CH}_2$). Спектр ЯМР ^1H (DMCO), δ , м.д. ($J, \text{Гц}$): 5,14 дд (2H, $^2J_{\text{P,H}}$ 15,4, $^3J_{\text{P,H}}$ 9,7, PCH_2), 6,41 дт (1H, $^3J_{\text{P,H}}$ 22,1, $^2J_{\text{H,H}}=^4J_{\text{P,H}}$ 3,1, $\text{C}=\text{CH}_2$), 6,58 дт (1H, $^3J_{\text{P,H}}$ 46,2, $^2J_{\text{H,H}}=^4J_{\text{P,H}}$ 3,1, $\text{C}=\text{CH}_2$), 7,61–7,96 м (30H, C_6H_5). Спектр ЯМР ^{13}C (DMCO), δ , м.д.: 23,8 дд (CH_2 , $^1J_{\text{P,C}}$ 49,0, $^2J_{\text{P,C}}$ 12,8), 119,2 дд ($=\text{C}$, $^1J_{\text{P,C}}$ 78,5, $^2J_{\text{P,C}}$ 7,0), 146,8 ($=\text{CH}_2$), 115,4 д (C_{ipso} , $^1J_{\text{P,C}}$ 88,1), 117,1 д (C_{ipso} , $^1J_{\text{P,C}}$ 86,0), 130,4 д ($^2J_{\text{P,C}}$ 12,8), 130,4 д ($^2J_{\text{P,C}}$ 12,8), 133,9 д ($^3J_{\text{P,C}}$ 10,6), 134,7 д ($^3J_{\text{P,C}}$ 10,5), 135,4 д ($^4J_{\text{P,C}}$ 2,9), 135,6 д ($^3J_{\text{P,C}}$ 2,9). Спектр ЯМР ^{31}P (DMCO), δ , м.д.: 28,5 д ($^3J_{\text{P,P}}$ 24,3), 32,5 д ($^3J_{\text{P,P}}$ 24,3). Найдено, %: Br 21,5. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{P}_2$. Вычислено, %: Br 22,1. Аналогичный результат получен при проведении опыта в абсолютном бензоле.

Взаимодействие метилпропаргилморфолиний бромида с гидробромидом трифенилфосфина. Смесь 1 г (0,0045 моля) соли и 1,6 г (0,0046 моля) гидробромида трифенилфосфина кипятили в 15 мл сухого ацетонитрила 15 ч. Растворитель отгоняли, остаток промывали сухим эфиром. После отгонки эфира получили 0,8 г (50%) 2,3-бис(трифенилфосфонийбромидо)1-пропена, с т. пл. 275°C. Данные элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{31}P спектров совпадают с приведенными в предыдущем опыте.

Взаимодействие (нафтилметил)пропаргилпиперидиний бромида с трифенилфосфином. Смесь 0,25 г (0,000726 моля) аммониевой соли и 0,38 г (0,00145 моля) трифенилфосфина в 5 мл ацетонитрила кипятили 15 ч. Растворитель отгоняли, остаток промывали абс. эфиром. После отгонки растворителя получили 0,25 г (71,4%) трифенил(нафтилметил)фосфоний бромида с т. пл. 280°C. Найдено, %: C 72,09; H 5,48; Br 17,4. $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{BrP}$. Вычислено, %: C 72,05; H 4,97; Br 16,50. Спектр ЯМР ^1H (DMCO), δ , м.д. ($J, \text{Гц}$): 5,73 д (2H, $^2J_{\text{P,H}}$ 15,1, CH_2), 7,07 ддд (1H, $^3J_{\text{H,H}}$ 8,6, $^3J_{\text{H,H}}$ 6,8, $^4J_{\text{H,H}}$ 1,1, H-нафтил), 7,26–7,39 м (3H, H-нафтил), 7,55–7,83 м (18H, PPh_3 и H-нафтил). Спектр ЯМР ^{31}P (DMCO), δ , м.д.: 28,6.

