ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

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

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

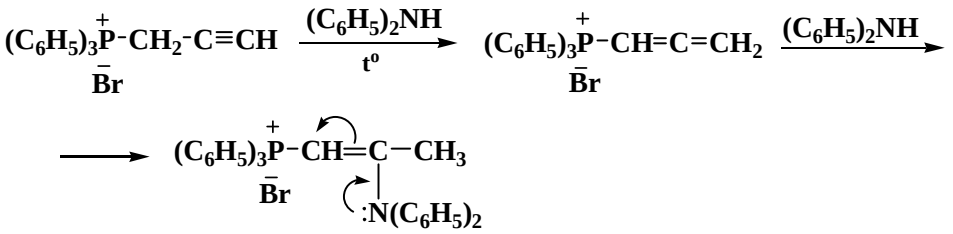
УДК 661.635+547.233

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛПРОПАРГИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА С ДИФЕНИЛАМИНОМ И ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ПОЛУЧЕННОГО ПРОДУКТА

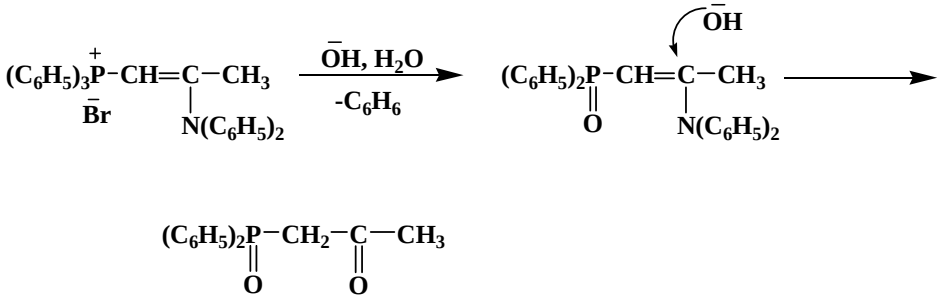
Ранее нами было сообщено о высокой электрофильности трифенил(3-фенилпропадиенил)фосфоний бромида, позволяющей присоединять такие слабые нуклеофилы, как ацетон,ацетофенон [1] и фенилацетилен [2]. В литературе описаны реакции трифенил- -3,3-дифенилпропадиенил [3]-, -пропаргил- и -фенилэтинил [4]—фосфоний бромидов с анилином, приводящие к образованию соответствующих продуктов присоединения.

В настоящей работе нами найдено, что трифенилпропаргилфосфоний бромид в кипящем ацетонитриле присоединяет дифениламин с почти количественным выходом. По данным спектров ЯМР ^{1}H, ^{13}C и ^{31}P, в полученном аддукте наблюдается перемещение электронной пары атома азота в сторону α-углеродного атома по отношению к фосфониевому центру.

Реакция происходит по схеме, включающей алленообразование.



Щелочной гидролиз полученной соли приводит к дифенилацетонилфосфиноксиду, образовавшемуся в результате отщепления фенильной группы с последующим замещением дифениламиногруппы.



Альтернативный механизм с первоначальным замещением исключается, поскольку известно, что щелочной гидролиз трифенилацетонилфосфоний бромида приводит к образованию трифенилфосфиноксида.

В отличие от трифенилпропаргилфосфоний бромида, нам не удалось присоединить дифениламин к трифенилфенилэтинилфосфоний бромиду, по всей вероятности, из-за его меньшей электрофильности по сравнению с трифенилпропадиенилфосфоний бромидом.

Экспериментальная часть

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

Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида с дифениламином. 0,8 *г* (0,0021 *моля*) трифенилпропаргилфосфоний бромида и 0,4 *г* (0,0023 *моля*) дифениламина кипятили в 13 *мл* сухого ацетонитрила 13,5 *ч*. Растворитель удаляли, остаток промывали абсолютным эфиром. Получили 1,1 *г* (95,2%) трифенил-2-дифениламино-1-пропенилфосфоний бромида. Найдено, %: Br^- 14,96. $C_{33}H_{29}BrNP$. Вычислено, %: Br^- 14,54. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО), δ, м.д. (J, *Гц*): 1,75 д (3H, $^{4}J_{P,H}$ 0,9, CH_3), 4,21 д (1H, $^{2}J_{P,H}$ 14,3, PCH), 7,32 тт (2H, $^{3}J_{H,H}$ 7,3, $^{4}J_{H,H}$ 1,4, пара-H, NPh), 7,45 м (4H, мета-H, NPh), 7,58 м (4H, орто-H, NPh), 7,67-7,78 м (15H, PPh_3). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО), δ, м.д. (J, *Гц*): 21,70 д(CH_3, ^{3}J P,C 5,2), 66,80 д(CH, $^{1}J_{P,C}$ 118,1), 121,49 д (3C, PPh_3 $^{1}J_{P,C}$ 91,5), 127,47 (2C, C пара-NPh), 127,90 (4C) и 129,51 (4C, C орто и C мета-NPh), 129,87 д (6C, C орто-PPh_3, $^{2}J_{P,C}$ 12,7), 132,78 д (CC,C мета-PPh_3, $^{3}J_{P,C}$ 10,6), 133,69 д (3C, C пара-PPh_3, $^{4}J_{P,C}$ 2,9), 143,20 (2C, C ipso-NPh), 165,50 д (CN, $^{2}J_{P,C}$ 14,5). Спектр ЯМР ^{31}P (ДМСО), δ, м.д.: 21.01.

Щелочной гидролиз трифенил-2-дифениламино-1-пропенилфосфоний бромида. Смесь 0,95 *г* (0,0017 *моля*) фосфониевой соли и 21 *мл* 3,5% водного раствора едкого натра кипятили 5 *ч*. Смесь экстрагировали эфиром, эфирный экстракт высушивали над $MgSO_4$, растворитель удаляли. Получили 0,25 *г* (58,1%) дифенилацетонилфосфиноксида. Найдено, %: C 68,91; H 5,06. $C_{15}H_{15}O_2P$. Вычислено, %: C 69,76; H 5,81. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО), δ, м.д. (J, *Гц*): 2,21 с (3H, CH_3), 3,72 д (2H, $^{2}J_{P,C}$ 14,7, CH_2), 7,44-7,54 м (6H, Ph_2), 7,74-7,81 м (4H, Ph_2). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО), δ, м.д. (J, *Гц*): 31,93 (CH_3), 46,61 д (CH_2, $^{1}J_{P,C}$ 57,1), 128,02 д (4C, $^{2}J_{P,C}$ 12,0, C орто),

130,38 д (4C, $^{3}J_{P,C}$ 9,6, C мета), 131,20 д (2C, $^{4}J_{P,C}$ 2,8, C пара), 132,84 д (2C, $^{1}J_{P,C}$ 101,1, C ipso), 199,49 д (CO, $^{2}J_{P,C}$ 5,7).

ՏՐԻՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԴԻՖԵՆԻԼԱՄԻՆԻ ՀԵՏ ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ԱՐԳԱՍԻՔԻ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ

Հ. Բ. ԲԱՂԴԱՍԱՐՅԱՆ, Պ. Ս. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Վ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ,
Գ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Իրականացվել է դիֆենիլամինի և տրիֆենիլպրոպարգիլֆոսֆոնիում բրոմիդի միացումը և ստացված արգասիքի հիմնային հիդրոլիզը:

INTERACTION OF TRIPHENYLPROPARGYLPHOSPHONIUM BROMIDE WITH DIPHENYLAMINE AND ALKALINE HYDROLYSIS OF RESULTING PRODUCT

**G. B. BAGHDASSARYAN, P. S. POGHOSYAN,
A. V. KHACHATRYAN and M. H. INJIKYAN**

The addition of diphenylamine to triphenylpropargylphosphonium bromide leading in the result of prototropic isomerization of initial adduct to tryphenyl-2-diphenylamino-1-propenylphosphonium bromide is realized. By interaction of resulting salt with aqueous alkaly diphenylacetonylphosphine oxide is obtained. This product is formed from initial alkaly hydrolysis product – diphenyl-2-diphenylamino-1-propenylphosphine oxide.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1987, т. 57, №4, с. 813.
[2] *Хачатрян Р.А., Мкртчян Г.А., Торгомян А.М., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 1993, т. 63, вып. 9, с. 2151.
[3] *Ratts K. W., Partos R.D.* // J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6112.
[4] *Shweizer E.E., S. De Voc Goff* // J. Org. Chem., 1978, v. 43, №15, p. 2973.

Институт органической химии НТЦ ОФХ
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 I 2008

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