

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, 13-4, 2008 Химический журнал Армении

О Р Г А Н И Ч Е С К А Я Х И М И Я

УДК 661.635+547.233

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛ- -ФЕНИЛЭТИНИЛ, -ПРОПАРГИЛ-  
И 3-ФЕНИЛПРОПАРГИЛ- -ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С N-  
И P-НУКЛЕОФИЛАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, П. С. ПОГОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии  
НАН Республики Армения  
Институт органической химии  
Армения, 0091, Ереван, ул. З. Саркавага, 167<sup>а</sup>  
Факс: (374 10) 24 95 68

Поступило 15 IV 2008

Изучено взаимодействие с пиразолом, 3,5-диметилпиразолом, некоторыми бинуклеофилами и дифенилфосфиноксидом трифенилфосфониевых солей с пропаргильной (**1**), 3-фенилпропаргильной (**2**) и фенилэтинильной (**3**) группами. Получены аддукты азолов с солями **1** и **3** и дифенилфосфиноксида с солями **2** и **3**. При щелочном гидролизе аддуктов выделены продукты (-фенильный миграции. Установлено, что метокси- и этокси- метилдиэтиламины, а также биспиперидинометан образуют с солью **3** продукты присоединения диэтиламина и пиперидина. Найдено, что соли **1** и **3** реагируют с трис(бисдиэтиламино)фосфином по атому азота, образуя в результате дальнейших трансформаций продукты присоединения диэтиламина и гидробромид диэтиламина. Предложены схемы протекающих реакций.

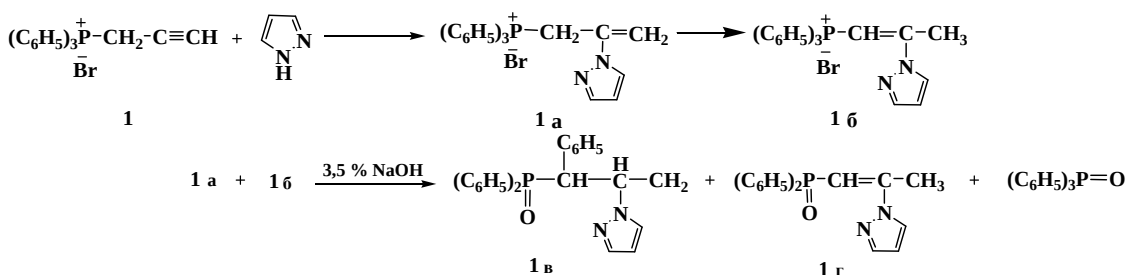
Библ. ссылок 3.

В предыдущих исследованиях нами было изучено взаимодействие с нуклеофилами трифенилфосфониевых солей с фенилэтинильной, пропаргильной, 3-фенилпропаргильной и 3-фенилпропадиенильной группами. В частности, были осуществлены реакции трифенилфенилэтинилфосфоний бромида с азолами и щелочной гидролиз полученных соединений [1]. Исследования эти, кроме теоретического интереса, привели к синтезу третичных фосфиноксидов с пиразольным кольцом в  $\beta$ -положении к атому фосфора, являющихся потенциальными высокоселективными экстрагентами

переходных и драгоценных металлов, поскольку экстрагирующая способность третичных фосфиноксидов и азолов в отдельности широко известна.

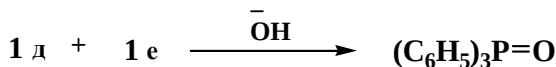
В настоящей работе в реакции с пиразолом и 3,5-диметилпиразолом вовлечены трифенил-пропаргил (**1**)- и -3-фенилпропаргил (**2**)-фосфоний бромиды.

Взаимодействие соли **1** с пиразолом при 3-часовом кипячении в растворе хлороформа привело к образованию изомерных продуктов присоединения **1a** и **1б** с  $\beta,\gamma$ - и  $\alpha,\beta$ -двойными связями по отношению к фосфониевому центру с общим выходом 92% в соотношении 1:4 (ЯМР  $^1\text{H}$ ). При замене хлороформа ацетонитрилом и более длительном кипячении (17 ч) общий выход составил 94%, соотношение изомеров 3:2. В результате гидролиза смеси солей, полученной в хлороформе, под действием 8,5% раствора едкого натра был получен трифенилфосфиноксид с выходом 66,6%. Гидролиз 3,5% раствором щелочи привел к образованию продуктов  $\alpha$ -фенильной миграции (**1в**), отщепления фенильной группы (**1г**) и трифенилфосфиноксида с выходами 29.09, 9.4 и 29.09, соответственно.

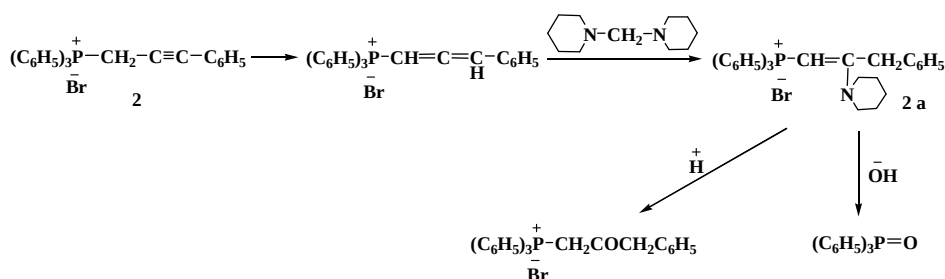


Реакция, как и все аналогичные реакции пропаргилфосфониевых солей, включает в себя изомеризацию на первой стадии пропаргильной группы в пропadiенильную.

Реакция соли **1** с 3,5-диметилпиразолом в аналогичных условиях в хлороформе привела к смеси  $\alpha,\beta$ - (**1д**) и  $\beta,\gamma$ - (**1е**) изомеров с общим выходом 88,5% в соотношении 19:31. Первый был выделен в виде смеси Z- и E-изомеров с выходами 13 и 25%, соответственно. При проведении же реакции при комнатной температуре в растворе ацетонитрила был получен исключительно ( $\gamma$ -изомер – трифенил[2-(3,5-диметилпиразолинил-1)пропен-2-ил]фосфоний бромид (**1е**), с выходом 77,8%. Щелочной гидролиз смеси солей, полученной при кипячении, привел к образованию единственного фосфорсодержащего продукта – трифенилфосфиноксида, с выходом 72%.

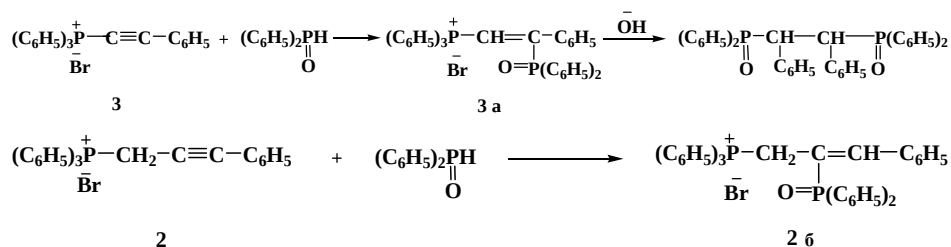

$$\begin{array}{c}
 1 \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{OCH}_3} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2} \text{intermediate} \xrightarrow{-\text{CH}_2\text{O}, (\text{CH}_2)_n} \\
 \longrightarrow \left[ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}_2-\text{C}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)=\text{CH}_2 \right] \longrightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}=\text{C}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{CH}_3
 \end{array}$$


Tr



Несмотря на большое число исследований, посвященных нуклеофильному присоединению к неопределённым фосфониевым солям, в литературе имеются ограниченные сведения об участии в этих реакциях Р-нуклеофилов. Нами ранее было найдено, что трифенилфенилэтинил- и трифенил-3-фенилпропаргил-фосфоний (**2**) бромиды со вторичными и третичными фосфитами образуют О-бетаины с положительным фосфониевым центром [3].

В продолжение этих исследований изучены реакции названных солей с дифенилфосфиноксидом в кипящем ацетонитриле, приведшие к образованию продуктов присоединения **3a** и **2б** с выходами 74 и 50%, соответственно. Щелочным гидролизом первого аддукта получен продукт α-фенильной миграции – 1,2-дифенилфосфиноксидо-1,2-дифенилэтан, с выходом 36 %.



Полученное соединение представляет интерес с той точки зрения, что, согласно имеющимся данным, введение второй фосфиноксидной группировки в молекулу фосфиноксида сильно повышает его экстрагирующую способность.

Нами осуществлено также взаимодействие с солями **1** и **3** трис(бисдиэтиламино)фосфина, содержащего два центра нуклеофильной атаки – атомы фосфора и азота. Кипячение соли **1** с двойным мольным количеством трис(бисдиэтиламино)фосфина в растворе хлороформа, по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , привело к смеси трифенил-1-пропинилфосфоний бромида (**1к**), образовавшегося в результате прототропной изомеризации, трифенил(2-диэтиламино)-1-пропенилфосфоний бромида **1ж** и гидробромида диэтиламина в соотношении 4:4:1. Образование аддукта происходит, по всей вероятности, в результате атаки атомом азота по схеме:



**Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида (1) с пиразолом. а)** Смесь 1.0 г (0.0026 моля) соли, 0.2 г (0.0029 моля) пиразола и 8 мл хлороформа кипятили в течение 3 ч. Хлороформ удаляли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром и высушивали. Получили 1.1 г (92.3 %) смеси трифенил(2-пиразолин-1-илпропен-1-ил)- (**1а**) и трифенил(2-пиразолин-1-илпропен-2-ил)- (**1б**) -фосфоний бромидов в соотношении 1:4. ИК-спектр смеси,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **1а** ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J$ , Гц): 2.48 д (3H,  $^4J_{\text{P,H}}$  2.1,  $=\text{CCH}_3$ ), 6.56 т (1H,  $^3J_{\text{H,H}}$  2.4, 4-Н пиразол), 7.09 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  14.6,  $\text{PCH}$ ), 7.56-7.9 ш (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , 1H, 3-Н пиразол и 1H, 5-Н пиразол). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **1б** ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J$ , Гц): 5.49 дд (1H,  $^4J_{\text{P,H}}$  5.4,  $^2J_{\text{H,H}}$  2.1,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.60 дд (1H,  $^4J_{\text{P,H}}$  5.4,  $^2J_{\text{H,H}}$  2.1,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.73 д (2H,  $^2J_{\text{P,H}}$  14.5,  $\text{PCH}_2$ ), 6.07 дд (1H,  $^3J_{\text{H,H}}$  2.5,  $^3J_{\text{H,H}}$  2.0, 4-Н пиразол), 7.14 д (1H,  $^3J_{\text{H,H}}$  2.0, 3-Н пиразол), 7.56-7.89 м (16H,  $\text{C}_6\text{H}_5$  и 5-Н пиразол). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  смеси ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.2 и 27.0. Найдено, %: Br - 18.2.  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{BrN}_2\text{P}$ . Вычислено, %: Br - 17.8.

**б)** Из эквимольной смеси соли и пиразола при кипячении в сухом ацетонитриле в течение 17 ч получены те же продукты в соотношении 3:2 с общим выходом 94.2%.

**Щелочной гидролиз смеси солей, полученной из опыта в хлороформе.**

**а)** 0.5 г (0.0011 моля) смеси солей **1а** и **1б**, 5.9 мл 8.5 % водного раствора гидроксида натрия кипятили в течение 4 ч. Реакционную смесь несколько раз промывали эфиром. Объединенные эфирные экстракты высушивали над  $\text{MgSO}_4$ . После удаления эфира в вакууме получили 0.2 г (66.6%) трифенилфосфиноксида с т. пл. 150-152°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

**б)** 1.0 г (0.0022 моля) той же смеси солей и 8.15 мл 3.5% водного раствора гидроксида натрия кипятили в течение 7 ч в условиях перемешивания. Реакционную смесь несколько раз экстрагировали эфиром, твердую массу отделяли, несколько раз промывали эфиром и высушивали. Получили 0.5 г смеси дифенил(1-фенил-2-пиразолилпропил)- (**1в**), дифенил(2-пиразолилпропен-1-ил)- (**1г**) и трифенилфосфиноксидов в соотношении 3:1:3. ИК-спектр смеси,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{P}(\text{O})-\text{CH}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **1в** ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J$ , Гц): 1.45 д (3H,  $^3J_{\text{H,H}}$  6.9,  $\text{CH}_3$ ), 4.52 дд (1H,  $^2J_{\text{P,H}} = ^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{P}(\text{O})\text{CH}(\text{Ph})$ ), 5.04 дк (1H,  $\text{CHCH}_3$ ), 5.72 дд (1H,  $^3J_{\text{H,H}}$  2.4,  $^3J_{\text{H,H}}$  1.8, 4-Н пиразол), 7.0-7.6 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 1H, 3-Н пиразол и 1H, 5-Н пиразол). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д.: 33.79. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **1г** ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J$ , Гц): 2.66 д (3H,  $^4J_{\text{P,H}}$  2.2,  $=\text{CCH}_3$ ), 6.39 дд (1H,  $^3J_{\text{H,H}}$  2.5,  $^3J_{\text{H,H}}$  1.9, 4-Н пиразол), 6.73 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  18.4,  $\text{P}(\text{O})\text{CH}=\text{C}$ ), 7.0-7.6 м (10H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; 1H, 3-Н пиразол и 1H, 5-Н пиразол). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д.: 24.61. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J$ , Гц): 7.44-7.62 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д.: 30.8.

**Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида (1) с 3,5-диметилпиразолом.** а) *При нагревании.* Смесь 1.0 г (0.0026 моля) соли, 0.28 г (0.0029 моля) 3,5-диметилпиразола и 12 мл хлороформа кипятили в течение 3 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушивали. Получили 1.1 г (88.5%) смеси Z- и E-трифенил[2-(3,5-диметилпиразолил)пропен-1-ил]- (1д) (38% в соотношении 1:2) и трифенил[2-(3,5-диметилпиразолил)пропен-2-ил]- (1е) (62%) –фосфоний бромидов. ИК-спектр соли 1д,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$  и  $\text{C}=\text{CH}_2$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли 1д два изомера ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 2.22 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.44 д (3H,  $^4J_{\text{P,H}}$  2.0,  $=\text{CCH}_3$ ), 2.74 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 6.06 с (1H, 4-H пиразол), 6.59 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  15.6,  $\text{PCH}$ ), 7.51-7.86 м (15,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) и 2.37 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.02 д (3H,  $^4J_{\text{P,H}}$  1.0,  $=\text{CCH}_3$ ), 5.89 с (1H, 4-H пиразол), 6.23 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  20.0,  $\text{PCH}$ ), 7.51-7.86 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли 1е ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.83 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.06 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.18 дд (1H,  $^4J_{\text{P,H}}$  4.2,  $^2J_{\text{H,H}}$  1.5,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 5.22 д (2H,  $^2J_{\text{P,H}}$  14.5,  $\text{PCH}_2$ ), 5.60 с (1H, 4-H пиразол), 6.12 дд (1H,  $^4J_{\text{P,H}}$  5.0,  $^2J_{\text{H,H}}$  1.5,  $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 7.51-7.86 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  смеси ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 20.61 и 26.5. Найдено, %: Br – 17.15.  $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{BrN}_2\text{P}$ . Вычислено, %: Br – 16.77.

б) *При комнатной температуре.* Смесь 0.7 г (0.0018 моля) соли 1, 0.2 г (0.002 моля) 3,5-диметилпиразола и 8 мл сухого ацетонитрила оставляли при комнатной температуре на 10 дней. Ацетонитрил удаляли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром и высушивали. Получили 0.7 г (77.77%) соли 1е с т. пл. 236.5-237°C. Данные ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  и элементного анализа совпадают с приведенными в предыдущем опыте.

**Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида (1) с метоксиметилдиэтиламино.** К смеси 0.8 г (0.0021 моля) соли и 7 мл ацетонитрила по каплям прибавляли 0.3 г (0.0025 моля) аминоэфира. На следующий день растворитель удаляли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром и высушивали. Получили 0.9 г (95%) смеси Z.E трифенил-2-диэтиламинопропен-1-илфосфоний бромида (1ж). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.27 т (6H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{CH}_3$ ), 1.87 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.53 к (4H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{NCH}_2$ ), 3.96 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  13.9,  $\text{PCH}$ ) и 4.09 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  13.8,  $\text{PCH}$ ), 7.62-7.85 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMSO}$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.5 и 19.9. Найдено, %: Br – 17.22.  $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{BrNP}$ . Вычислено, %: Br – 17.62.

**Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида (1) с этоксиметилпиперидином.** К 2.5 г (0.0065 моля) соли в 15 мл сухого ацетонитрила по каплям прибавляли 0.94 г (0.0065 моля) аминоксифира. Смесь кипятили в течение 16 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушивали. Получили 2.1 г (69.2%) смеси Z.E трифенил-2-пиперидинопропен-1-илфосфоний бромида (1з). ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.7 ш (6H,  $\text{CH}_2$ ) и 3.56 ш (4H,  $\text{NCH}_2$  пиперидин), 1.89 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.97 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  14.1,  $\text{PCH}$ ) и 4.1 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  14.0,  $\text{PCH}$ ), 7.52-7.84 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 17.82 и 16.51. Найдено, %: Br – 16.81.  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{BrNP}$ . Вычислено, %: Br – 17.16.

**Взаимодействие трифенил(3-фенилпропин-2-ил)фосфоний бромида (2) с дипиперидинометаном.** Смесь 1.5 г (0.0032 моля) соли, 0.7 г (0.0038 моля) аминаля и 20 мл сухого ацетонитрила кипятили в течение 19 ч. Растворитель удаляли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром, затем дистиллированной водой и высушивали. Получили 1.5 г (84.3%) трифенил(2-пиперидино-3-фенилпропен-1-ил)фосфоний бромида (**2a**). ИК-спектр соли  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1620 ( $\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.42-1.71 ш (6H,  $\text{CH}_2$ ) и 3.48-3.62 ш (4H,  $\text{NCH}_2$  пиперидин), 3.85 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 4.38 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  13.9,  $\text{PCH}$ ), 7.39-7.82 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.8. Найдено, %: Br - 14.72.  $\text{C}_{32}\text{H}_{33}\text{BrNP}$ . Вычислено, %: Br - 14.76.

**Щелочной гидролиз соли 2a.** К 0.9 г (0.0016 моля) соли и 15 мл воды прибавляли 7.3 мл 10% водного раствора гидроксида натрия. Смесь кипятили в течение 5 ч при перемешивании. После обработки, аналогичной предыдущей, получили 0.15 г (33.75%) трифенилфосфиноксида с т. пл. 150-151°C, не дававшего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

**Кислотный гидролиз соли 2a.** Смесь 0.5 г (0.0011 моля) соли, 0.5 мл 40% бромистоводородной кислоты и 8 мл этанола кипятили 1 ч. Основное количество спирта перегоняли, оставшуюся часть промывали дистиллированной водой, затем эфиром и высушивали. Получили 0.2 г (46.5%) трифенил(2-пропанон-3-фенил)фосфоний бромида с т. пл. 230°C. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1710 ( $\text{C}=\text{O}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 4.3 с (2H,  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 6.09 ш (2H,  $\text{PCH}_2$ ), 7.52-7.81 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 25.8. Найдено, %: Br - 16.54.  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{BrOP}$ . Вычислено, %: Br - 16.82.

**Взаимодействие трифенилфенилэтинилфосфоний бромида (3) с дифенилфосфиноксидом.** Смесь 1 г (0.0022 моля) соли, 0.55 г (0.0027 моля) дифенилфосфиноксида и 8 мл сухого ацетонитрила кипятили в течение 30 ч. Растворитель удаляли в вакууме, осадок несколько раз промывали абсолютным эфиром, бензолом, снова эфиром и высушивали. Получили 1.05 г (74%) трифенил(2-фенил-2-дифенилфосфиноксидовинил)фосфоний бромида (**3a**). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 6.61 с (2H, орто- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ,  $=\text{CPh}$ ), 6.79 т (2H, мета- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ,  $=\text{CPh}$ ), 7.0 т (1H, пара- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ,  $=\text{CPh}$ ), 7.44-7.82 м (15H,  $\text{PPh}_3$ ; 10H,  $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  и 1H,  $\text{PCH}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 12.3 д ( $^3J_{\text{P,P}}$  26.0), 28.08 д ( $^3J_{\text{P,P}}$  26.0). Найдено, %: Br - 12.36.  $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{BrOP}_2$ . Вычислено, %: Br - 12.4.

**Щелочной гидролиз соли 3a.** Смесь 0.8 г (0.0012 моля) соли, 6.52 мл 10% водного раствора гидроксида натрия и 13.4 мл воды кипятили в течение 4.5 ч. Водный слой декантировали, твердую массу несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушивали в вакууме. Получили 0.25 г (36.2%) 1.2-дифенилфосфиноксидо-1.2-дифенилэтана с т. пл. 259-260°C (из этанола). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOD}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 5.03 дд (2H,  $^2J_{\text{P,H}}$  1.9,  $^3J_{\text{P,H}}$  1.3,  $\text{PCHCHP}$ ), 6.58-6.73 м (6H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) и 7.05-7.46 м (24H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{COOD}$ ),  $\delta$ , м.д.: 45.36.

**Взаимодействие трифенил-3-фенилпропаргилфосфоний бромида (2) с дифенилфосфиноксидом.** Смесь 1 г (0.0021 моля) соли, 0.48 г (0.0024 моля) оксида и 18 мл сухого ацетонитрила кипятили в течение 30 ч в токе азота. Раствор декантировали от осадка, растворитель удаляли в вакууме, остаток несколько раз промывали абсолютным эфиром, абсолютным бензолом, затем абсолютным эфиром и высушивали. Полученный продукт очищали переосаждением абсолютным эфиром из спиртового раствора. Получили 0.7 г (50%) трифенил-2-дифенилфосфиноксидо-3-фенилпропен-2-илфосфоний бромида **2б**. ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610 (C=C). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 5.2 т (2H,  $\text{PCH}_2$ ), 6.8 дд (1H,  $=\text{CHPh}$ ), 7.16-7.99 м (15H,  $^+\text{PPh}_3$ ; 10H,  $\text{P(O)Ph}_2$  и 5H,  $=\text{CPh}$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 28.72 д ( $^3J_{\text{P,P}}$  5.2), 39.81 д ( $^3J_{\text{P,P}}$  5.2). Найдено, %: Br $^-$  11.8.  $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{BrOP}_2$ . Вычислено, %: Br $^-$  12.14.

**Взаимодействие трифенилпропаргилфосфоний бромида (1) с трис(бисдиэтиламино)фосфином.** Смесь 1 г (0.0026 моля) соли, 0.8 г (0.0032 моля) аминофосфина и 15 мл ацетонитрила нагревали в течение 17 ч при кипении. Жидкость декантировали, растворитель удаляли в вакууме, остаток промывали абсолютным эфиром, абсолютным бензолом и снова абсолютным эфиром и высушивали в вакууме. Получили 1.0 г смеси трифенилпропин-1-ил- (**1к**) и трифенил-2-диэтиламинопропен-1-ил- (**1ж**) фосфоний бромидов в соотношении 1:1. ИК-спектр смеси солей,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 2210 ( $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ), 1610 ( $\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **1к** ( $\text{DMCO}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 2.59 д (3H,  $^4J_{\text{P,H}}$  4.7,  $\text{CH}_3$ ), 7.44-7.95 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMCO}$ ),  $\delta$ , м.д.: 10.48. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **1ж** ( $\text{DMCO}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.27 т (6H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{CH}_3$ ), 1.87 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.53 к (4H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{NCH}_2$ ), 3.96 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  13.9,  $\text{PCH}$ ), 7.62-7.85 м (15H,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{DMCO}$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  гидробромида диэтиламина ( $\text{DMCO}$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.35 м (6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.95 к (4H,  $\text{NCH}_2$ ), 8.97 ш (2H,  $^+\text{NH}_2$ ).

**Взаимодействие трифенилфенилэтинилфосфоний бромида 3 с трис(бис-диэтиламино)фосфином.** Смесь 1 г (0.0022 моля) соли, 0.7 г (0.0028 моля) аминофосфина и 15 мл сухого ацетонитрила оставляли на день, затем нагревали в течение 27 ч при кипении. Растворитель удаляли в вакууме, осадок несколько раз промывали абсолютным эфиром и высушивали. Получили 0.9 г смеси продуктов в соотношении 1:1. ИК-спектр смеси,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1610 ( $\text{P}^+-\text{CH}=\text{C}$ ). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соли **3б** ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.02 т (3H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{CH}_3$ ), 1.54 т (3H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{CH}_3$ ), 3.18 к (2H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{NCH}_2$ ), 3.82 к (2H,  $^3J_{\text{H,H}}$  7.1,  $\text{NCH}_2$ ), 4.54 д (1H,  $^2J_{\text{P,H}}$  10.2,  $\text{PCH}$ ), 6.72 д (2H, орто- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 6.91 т (2H, мета- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.5 т (1H, пара- $\text{H}_{\text{Ph}}$ ), 7.43-7.69 м (15H,  $\text{PPh}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 19.6. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  гидробромида диэтиламина ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д., ( $J, \text{Гц}$ ): 1.49 т (6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.05 ш (4H,  $\text{NCH}_2$ ), 9.25 ш (2H,  $^+\text{NH}_2$ ).

**ՏՐԻՖԵՆԻԼ- -ՖԵՆԻԼԷԹԻՆԻԼ, -ՊՐՈՊԱՐԳԻԼ- ԵՎ 3-ՖԵՆԻԼՊՐՈՊԱՐԳԻԼ-  
-ՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶՂԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
N- ԵՎ P-ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ**

**Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Պ. Ս. ՊՈԳՈՍՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պրոպարգիլ- (1), 3-ֆենիլպրոպարգիլ- (2) և ֆենիլէթինիլ- (3) խմբեր պարունակող տրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղերի փոխազդեցությունը պիրազոլի, մի քանի բինուկլեոֆիլների և դիֆենիլֆոսֆինօքսիդի հետ: Ստացվել են ազոլների և 1 ու 2 աղերի, ինչպես նաև դիֆենիլֆոսֆինօքսիդի և 2 ու 3 աղերի միացման արգասիքները: Այդ ադդուկտների հիմնային հիդրոլիզի ժամանակ անջատվել է ֆենիլ խմբի ֆոսֆորի ատոմից (-ածխածնի ատոմի մոտ տեղաշարժի արգասիքը:

Հաստատված է, որ մեթօքսի- և էթօքսի- -մեթիլդիէթիլամինները, ինչպես նաև բիսպիպերիդինոմեթանը 3 աղի հետ առաջացնում են դիէթիլամինի և պիպերիդինի միացման արգասիքներ: Գտնված է, որ 2 ու 3 աղերի և տրիս(բիսդիէթիլամինո)ֆոսֆինի փոխազդեցությունը սկսվում է ազոտի ատոմից, առաջացնելով, հետագա փոխարկումների արդյունքում, դիէթիլամինի միացման արգասիքներ: Առաջարկված են ռեակցիաների սխեմաներ:

**INTERACTION OF TRIPHENYL- -PHENYLETHYNYL-, -PROPARGYL- AND 3-PHENYLPROPARGYL- -  
PHOSPHONIUM SALTS WITH  
N- AND P-NUCLEOPHILS**

**H. B. BAGHDASARYAN, P. S. POGHOSYAN and M. H. INJIKYAN**

The Scientific Technological Centre of Organic and Pharmaceutical Chemistry

NAS RA

Institute of Organic Chemistry

Armenia, 0091, Yerevan, Z. Sarkavag str. 167a

The interaction of triphenylphosphonium salts with propargylic (1), 3-phenylpropargylic (2) and phenylethylylic (3) groups with pyrazole, some binnucleophiles and diphenylphosphine oxide is studied. The adducts of azoles with salts 1 and 3 and diphenylphosphine oxide with salts 2 and 3 are obtained. By alkaline hydrolysis of adducts the  $\alpha$ -phenylic migration products are isolated. It is established, that methoxy- and ethoxy-methyldiethylamines and bis-piperidinomethane form with salt 3 addition products of diethylamine and piperidine. It is found that salts 1 and 3 react with tris(diethylamino)phosphine by nitrogen atom in formation of addition product of diethylamine and diethylamine hydrobromide in the result of some transformations. Schemes of proceeding reactions are proposed.

**ЛИТЕРАТУРА**

- [1] Багдасарян Г.Б., Погосян П.С., Паносян Г.А., Асратян Г.В., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 2006, т. 76, №8, с. 1380.
- [2] Багдасарян Г.Б., Погосян П.С., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 2007, т. 77, №5, с. 769.
- [3] Хачатрян Р. А., Залинян С.А., Погосян А.С., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 1998, т. 68, №3, с. 390.