

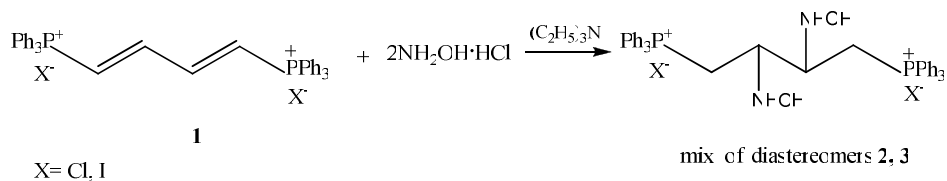
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 548.737 + 541.124 + 547.314

SYNTHESIS OF BISPHOSPHONIUM DERIVATIVES OF GLYOXIME FROM ((2,3-BIS(HYDROXYAMINO)BUTANE-1,4- DIYL)BIS(TRIPHENYLPHOSPHONIUM)) DIIODIDE UNDER THE ACTION OF Cu(II) IONS

Earlier we have worked out a single-stage synthesis of 1,4-bis(triphenylphosphonium)-buta-1,3-dienedichloride (**1**) by interaction of 2,3,4-trichlorobut-1-ene with triphenylphosphine [1]. There are a number of publications on reactions of salt (**1**) with A-H nucleophiles as well as HA-(CH₂)_n-AH binucleophiles, where A=N,O,S. As a result of these reactions with mononucleophiles practically in all cases the prototropic isomerization products of monoadducts were obtained [2-4]. In the case of the above mentioned binucleophiles, 1,4-butanebisphosphonium salts were obtained in which C₂-C₃ bond of the butylene chain is a part of the generated heterocyclic ring.

In this report we have shown that bisphosphonium salt **1** as well as its diiodic analog interact with twofold molar quantity of hydroxylamine hydrochloride in the presence of triethylamine leading to appropriate ((2,3-bis(hydroxyamino)butane-1,4-diyl)bis(triphenylphosphonium)) dihalides as two diastereoisomeric salts in equimolar ratio in 70 and 82% yields, accordingly.

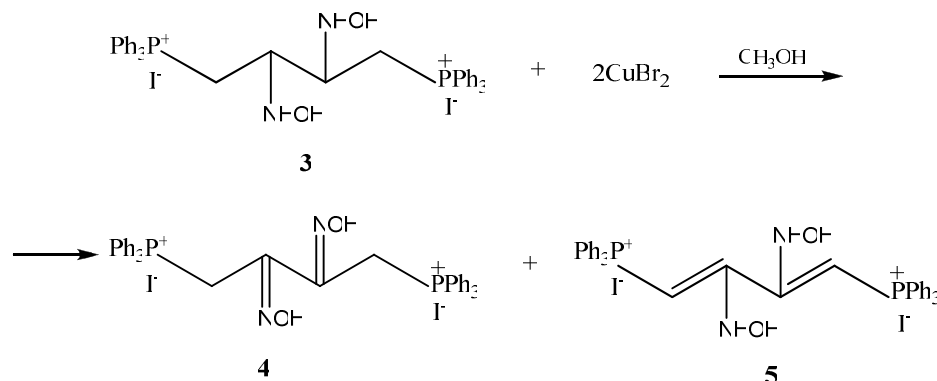


By variation of solvents we could divide the resulted diiodic diastereoisomers with signals in ³¹P NMR spectrum at δ 30.67 (**2**) and δ 31.78 (**3**).

In the previous article we have reported [5], that 1,4-bis(tributylphosphonium)buta-1,3-dienedichloride with CuCl₂ in methanol gives the initial bisphosphonium salt with complex anions (**2CuCl₃⁻**).

In the course of our investigations we have established that isomer **3** with CuBr₂ runs smoothly leading to a mixture of ((2,3-bis(hydroxyimino)butane-1,4-

diyl)bis(triphenylphosphonium)) diiodide (**4**) and its double prototropic isomerization product (**5**) in 65% yield with 1:4 ratio of isomers.



It should be noted that glyoxime itself is used as chelating agent in gravimetric analysis of Ni, and its coordinate complexes are the models of enzymes or catalysts [6]. From this point of view the resulted bisphosphonium salts **4** and **5** could be of definite practical interest.

Experimental part

^1H , ^{13}C and ^{31}P spectra were recorded on a "Varian Mercury" in DMSO- d_6 at 300 and 121 MHz, using TMS and 85% H_3PO_4 as an internal standard, respectively. The tests for the purity of products and the progress of reactions were accomplished by TLC on Merck silica gel plates.

Mixture of diastereomeric ((2,3-bis(hydroxyamino)butane-1,4-diyl)bis(triphenylphosphonium))diiodide (2, 3). From 4g (5 mmol) of 1,4-bis(triphenylphosphonium)-buta-1,3-dienediiodide, 0.7 g (10 mmol) of hydroxylamine hydrochloride and 1g (10 mmol) of triethylamine in 40 ml chloroform at 10-12 °C 3.7 g (82%) mixture of **2**, **3** in equimolar ratio was obtained. Found (%): J 28.48; P 6.53. $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{J}_2$. Calc. (%): J 28.35; P 6.92.

Diastereomer **2**. ^1H NMR (δ , p.p.m, Hz): 3.45 (m, 2H, CHN); 4.0 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{P}^+\text{CH}_2$); 6.18 (d, 2H, $\text{NH}\underline{\text{O}}\text{H}$, $J = 7.8$); 7.44 (s, 2H, $\text{NHO}\underline{\text{H}}$); 7.4-8.0 (m, 30H, P^+Ph_3). ^{13}C NMR (δ_c , p.p.m, J/Hz): 21.75 (d, 2 CH_2 , $J = 52.8$); 57.27 (d.d., 2CH, $J_1 = 12.2$, $J_2 = 4.3$); 119.2 (3 x 1 C_{Ph} , $J = 86.1$); 129.61 (3x3.5- C_{Ph} , $J = 12.0$); 133.45 (3x2.6- C_{Ph} , $J = 9.8$); 134.14 (3 x 4- C_{Ph} , $J=2.2$). ^{31}P NMR: δ 30.67 (s).

Diastereomer **3**. ^1H NMR (δ , p.p.m, Hz): 3.6 (m, 2H, CHN); 3.32 (d.d.d., 2H, $\text{P}^+\text{C}(\text{H}_a)\text{H}_b$, $J_1 = 15.7$, $J_2 = 12.4$, $J_3 = 5.3$); 4.1 (d.d.d., 2H, $\text{P}^+\text{CHa}(\text{H}_b)$, $J_1 = 15.7$, $J_2 = 11.7$, $J_3 = 6.5$); 6.08 (d, 2H, $\text{NH}\underline{\text{O}}\text{H}$, $J = 7.2$); 7.32 (s, 2H, $\text{NHO}\underline{\text{H}}$); 7.6-8.0 (m, 30H, P^+Ph_3). ^{31}P NMR: δ 31.78 (s).

Interaction of diastereomer 3 with CuBr_2 . From 0.2 g (0.22 mmol) of diastereomer **3** and 0.1 g (0.44 mmol) of CuBr_2 in 15 ml methanol at room temperature 0.03 g (15%) of **4** and 0.12 g (47%) of **5** were obtained.

^1H NMR 4 (δ , p.p.m, Hz): 4.45 (d, 4H, PCH_2 , $J = 15.1$); 7.6 – 8.2 (m, 30H, P^+Ph_3); 12.8 (s, 2H, NOH). ^{31}P NMR: δ 25.55 (s). ^1H NMR 5 (δ , p.p.m, J/Hz): 4.8 (m, 2H, $\text{P}^+\text{CH}=\text{C}$); 7.2 (s, 2H, NHOH); 7.6 – 8.0 (m, 30H, P^+Ph_3). ^{31}P , NMR: δ 26.89 (s).

**ԳԼԻՕՔՍԻՄԻ ԲԻՍՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՑԱԼՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ
(2,3-ԲԻՍ(ՀԻԴՐՈՔՍԻԱՄԻՆՈ)ԲՈՒՏԱՆ-1,4-ԴԻԻԼ)ԲԻՍ(ՏՐԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ))
ԴԻՑՈՂԴԻՑ Cu(II) ԻՈՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ**

Մ. Ժ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ և Ա. Ս. ԲԻԶԱԽՉՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ 1,4-բիս(տրիֆենիլֆոսֆոնիլում)բուտան-1,3-դիենդիքլորիդը, ինչպես նաև դիտրիդը փոխազդում են կրկնակի մոլային քանակով հիդրօքսիլամինի հետ առաջացնելով 75% ելքով համապատասխան բիսֆոսֆոնիումային աղեր 2,3-բիս(հիդրօքսիամինո)-1,4-բուտիլենային ընդհանուր ռադիկալով: Վերջիններս հանդես են գալիս երկու դիաստերեոմերների տեսքով էկվիմոլ հարաբերությամբ: Հաստատվել է, որ դիաստերեոմերներից մեկը CuBr_2 -ի մեթանոլային լուծույթի ազդեցությամբ հեշտորեն ենթարկվում է կրկնակի դեհիդրման՝ առաջացնելով համապատասխան բիսօքսիմ և նրա կրկնակի պրոտոտրոպ իզոմերման արգասիք:

**СИНТЕЗ БИСФОСФОНИОПРОИЗВОДНЫХ ГЛИОКСИМА
ИЗ ((2,3-БИС(ГИДРОКСИАМИНО)БУТАН-1,4-
ДИИЛ)БИС(ТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ) ДИЙОДИДА
ПОД ДЕЙСТВИЕМ Cu(II) ИОНОВ**

М. Ж. ОВАКИМЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН и А. С. БИЧАХЧЯН

Научно-технологический центр органической и фармацевтической химии
НАН Республики Армении
Институт органической химии
Армения, 0014, Ереван, пр. Азатутян, 26
E-mail: meri-grigoryan19@rambler.ru

Найдено, что 1,4-бис(трифенилфосфоний)бута-1,3-диендихлорид (**1**), а также дийодид легко взаимодействуют с двумольным количеством гидроксиламина с образованием соответствующих бисфосфониевых солей с 2,3-бисгидроксиамино-1,4-бутиленовым общим радикалом в виде смеси двух диастереомеров с сигналами в ЯМР спектре ^{31}P при 30.67 (**2**) и 31.78 м.д. (**3**) в эквимольном соотношении с общим выходом 75%. Установлено, что диастереомер (**3**) под действием метанольного раствора CuBr_2 легко образует смесь ((2,3-бис(гидроксиимино)-1,4-диил)бис(трифенилфосфоний)) дийодида и продукта его двойной прототропной изомеризации.

REFERENCES

- [1] Ovakimyan M.Zh., Barsegryan S.K., Movsisyan M.L., Panosyan G.A., Indzhikyan M.G. // Rus.J.Gen.Chem., 2008, v. 78, p. 1818.

- [2] *Plenat F., Bennamara A., Chiche L., Christol H.* // Phosphorus and sulfur, 1986, v. 26, p. 39.
- [3] *Cristau H.J., Chiche L., Plenat F.* // Synthesis, 1986,N1, p. 56.
- [4] *Ovakimyan M.Zh., Movsisyan M.L., Gasparyan G.Ts., Indzhikyan M.G.* // Rus.J.Gen.Chem., 2011, v. 81, p. 346.
- [5] *Ovakimyan M.Zh., Pogosyan A.S., Movsisyan M.L., Indzhikyan M.G., Tamazyan R.A., Aivazyanyan A.G.* // Rus.J.Gen.Chem., 2010, v. 80, p. 1779.
- [6] *Semon W.L., Damerell V.R.* // Org. Synth., coll., 1943, v. 2, p. 204.

The Scientific Technological Centre of Organic
and Pharmaceutical Chemistry NAS RA
Institute of Organic Chemistry
26, Azatutyan Str., Yerevan, 0014, Armenia
e-mail: meri-grigoryan19@rambler.ru

M.Zh. OVAKIMYAN
G.Ts. GASPARYAN
A.S. BICHAKHCHYAN