ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении **69, №3, 2016** Chemical Journal of Armenia

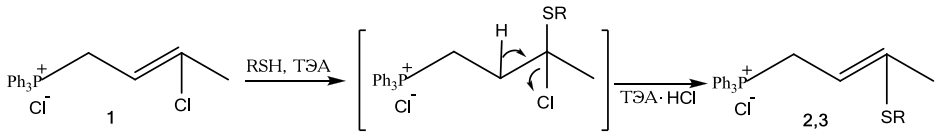
УДК 548.737+541.124+547.314

НЕОБЫЧНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ХЛОРА У ВИНИЛЬНОГО АТОМА УГЛЕРОДА ТИОЛЯТ-АНИОНАМИ В ХЛОРИДЕ 3-ХЛОРБУТ-2-ЕНИЛТРИФЕНИЛФОСФОНИЯ

Четвертичные фосфониевые соли, содержащие α,β-непредельную связь, издавна привлекают большое внимание исследователей благодаря их чрезвычайной реакционноспособности относительно основных реагентов [1,2]. Настоящее исследование посвящено как изучению геометрии синтезированного ранее 3-хлор-бут-2-енилтрифенилфосфоний хлорида (**1)** [3], так и изысканию возможности нуклеофильного присоединения A-H соединений по β,γ-хлорвинильной группировке соли **1** с целью его функционализации. Согласно проведенным ЯМР ^{1}H, ^{31}P и NOEZY исследованям, фосфониевая соль **1** представляет собой смесь *цис*- и *транс*-изомеров в процентном соотношении 70:30. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют какие-либо данные относительно реакций нуклеофильного присоединения по β,γ-непредельной связи в четвертичных фосфониевых солях. Однако полученные нами ранее данные о протекании щелочного гидролиза соли **1** [3], сопровождающегося анионизацией исключительно 3-хлорбут-2-енильной группы, косвенно свидетельствуют о превалирующем действии отрицательного индукционного эффекта атома хлора в хлорвинильной группе, вследствие чего углерод, связанный с атомом хлора, может быть подвержен атаке нуклеофила.

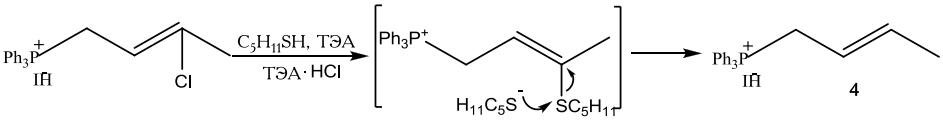
В качестве A-H соединений нами были использованы теоретически обладающие относительно высокой нуклеофильностью этан-, бутан- и 3-метилбутантиолы. Первая же попытка вовлечь в реакцию с солью **1** бутантиол в кипящем ацетонитриле в запаянной ампуле не увенчалась успехом. Однако в результате реакции имела место исчерпывающая трансформация мажорного *цис*-изомера в *транс*-изомер соли **1**. Проведением той же реакции соли **1** с этан- и бутантиолами в присутствии стехиометрических количеств триэтиламина были получены 3-этил- и -бутилсульфанилбут-2-енилтрифенилфосфоний хлориды (**2**,**3)** с выходами 46.2 и 60.5%, соответственно.

Образование фосфониевых солей **2** и **3** представляется протекающим через последовательные стадии присоединения алкантиолов и отщепления хлористого водорода.



R=C_2H_5 (2), R=C_4H_9 (3).

Неожиданным образом из продуктов реакции йодистого аналога соли **1** с 3-метибутантиолом нами был выделен и идентифицирован продукт восстановления исходной соли – бут-2-енилтрифенилфосфоний йодид (**4**). Последний образуется, по-видимому, с участием двух молекул 3-метил-бутантиола по схеме, предложенной Бегтрапом для 4-метилтио-1,2,3-триазолиевых солей [4].



Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H и ^{31}P снимали на спектрометре "Varian Mercury-300" [300.077 *МГц* (^1H) и 121.47 *МГц* (^{31}P)] при 303 *К*, используя в качестве растворителя смесь DMSO-d_6-CCl_4 (1:3). Химические сдвиги приведены относительно ТМС (^1H) и 85% H_3PO_4 (^{31}P).

Спектр ЯМР ^1H *цис*-изомера соли **1** (δ, м.д, *Гц*): 2.11 (д.д, 3H, J_1= 5.6, J_2 =1.1, =CCH_3); 4.81 (д.д.д, 2H, J_1= 16.1, J_2 =7.5, J_3 =1.1, $P^+C\underline{H}_2CH$=); 5.73 (т.д.кв, 1H, J_1=7.5, J_2 =5.6, J_3= 1.1, $P^+CH_2C\underline{H}$=); 7.42-7.78 (м, 15H, Ph_3P^+). Спектр ЯМР ^{31}P: δ_p 26.81 м.д.

Спектр ЯМР ^1H *транс*-изомера соли **1** (δ, м.д, *Гц*): 1.81 (д.д, 3H, J_1 =4.6, J_2= 1.1, =CCH_3); 5.03 (д.д, 2H, J_1=16.2, J_2 =8.2, $P^+C\underline{H}_2CH$=); 5.50 (т.д.кв, 1H, J_1= 8.2, J_2 =4.6, J_3=1.1, $P^+CH_2C\underline{H}$=); 7.8-8.01 (м, 15H, Ph_3P^+). Спектр ЯМР ^{31}P: δ_p 27.35 м.д.

3-Этилсульфанилбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорид (2). Смесь 0.8 *г* (2.1 *ммоля*) 3- хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорида (**1**), 0.13 *г* (2.1 *ммоля*) этантиола и 0.21 *г* (2.1 *ммоля*) триэтиламина в 10 *мл* ацетонитрила нагревали в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 15 *ч*. Получили 0.4 *г* (46.2%) смеси *цис*- и *транс*-изомеров фосфониевой соли **2**, т.пл. 199-200°C. Найдено, %: Cl 8.26. $C_{24}H_{26}ClPS$. Вычислено,%: Cl 8.61. Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д., *Гц*): 1.1 (т, 3H, *J* =7.0, $SCH_2C\underline{H}_3$); 1.54 (д, 3H, *J* =3.7, =CCH_3); 2.6 (кв, 2H, *J* =7.0, $SC\underline{H}_2CH_3$); 4.82 (д.д, 2H, J_1 =15.4, J_2

=7.7, $P^+C\underline{H}_2CH=$); 4.97-5.06 (м, 1H, $P^+CH_2C\underline{H}=$); 7.70-7.78 (м, 6H, Ph_3P^+); 7.82-7.93 (м, 9H, Ph_3P^+). Спектр ЯМР ^{31}P: δ_p 25.94 и 26.27 м.д..

3-Бутилсульфанилбут-2-енилтрифенилфосфоний хлорид (3). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.8 *г* (2.1 *ммоля*) соли **1**, 0.19 *г* (2.1 *ммоля*) бутантиола и 0.21 *г* (2.1 *ммоля*) триэтиламина получили 0.56 *г* (60.5%) смеси *цис*- и *транс*-изомеров фосфониевой соли **3**, т.пл. 202-203^{0}C. Найдено,%: Cl 7.84. $C_{26}H_{30}ClPS$. Вычислено, %: Cl 8.06. Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д., *Гц*): 0.83 (т, 3H, *J*=7.0, $SCH_2(CH_2)_2C\underline{H}_3$); 1.23-1.43 (м, 4H, $SCH_2(C\underline{H}_2)_2CH_3$); 1.55 (д, 3H, *J* =3.8, $=CCH_3$); 2.52 (т, 2H, *J*=6.9, $SC\underline{H}_2(CH_2)_2CH_3$); 4.80 (д.д, 2H, J_1=15.5, J_2=7.8, $P^+C\underline{H}_2CH=$); 4.95-5.03 (м, 1H, $P^+CH_2C\underline{H}=$);7.70-7.77 (м, 6H, Ph_3P^+); 7.83-7.92 (м, 9H, Ph_3P^+). Спектр ЯМР ^{31}P: δ_p 26.14 и 26.17 м.д.

Бут-2-енилтрифенилфосфоний йодистый (4). Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 0.8 *г* (1.7 *ммоля*) 3-хлорбут-2-енилтрифенилфосфоний йодистого, 0.17 *г* (1.7 *ммоля*) 2-метил-бутантиола и 0.17 *г* (1.7 *ммоля*) триэтиламина получили 0.09 *г* (23.8%) фосфониевой соли **4**, т.пл. 210-211^{o}C. Найдено, %: I 28.83. $C_{22}H_{22}IP$. Вычислено, %: I 28.60. Спектр ЯМР ^1H, (δ, м.д., *Гц*): 1.67 (т.д, 3H, J_1=6.3, J_2 =1.3, $=CHC\underline{H}_3$); 4.54 (д.д, 2H, J_1= 15.7, J_2 =7.1, $P^+C\underline{H}_2CH=$); 5.27-5.40 (м, 1H, $P^+CH_2CH=C\underline{H}$); 5.75-5.89 (м, 1H, $P^+CH_2C\underline{H}=CH$); 7.69-7.95 (м, 15H, Ph_3P^+). Спектр ЯМР ^{31}P: δ_p 26.80 м.д.

3-ՔԼՈՐԲՈՒՏ-2-ԵՆԻԼՏՐԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ ՔԼՈՐԻԴՈՒՄ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԱԶԽԱԶՆԻ ՄՈՏ ԳՏՆՎՈՂ ՔԼՈՐԻ ՈՉ ՍՈՎՈՐԱԿԱՆ ՏԵՂԱԿԱԼՈՒՄԸ ԹԻՈԼԱՏ-ԱՆԻՈՆՆԵՐՈՎ

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

Ցույց է տրված, որ 3-քլորբուտ-2-ենիլֆոսֆոնիում քլորիդը փոխազդում է էթան- և բուտանթիոլների հետ ամպուլայում, եռացող ացետոնիտրիլում ստեխիոմետրիկ քանակությամբ տրիէթիլամինի ներկայությամբ առաջացնելով 3-էթիլ-, բուտիլսուլֆանիլբուտ-2-ենիլֆոսֆոնիում քլորիդներ 46 և 61% ելքերով համապատասխանաբար: Ռեակցիան պատկերացվում է հաջորդաբար ընթացող քլորվինիլային խմբին ալկանթիոլների միացմամբ և դեհիդրոքլորացմամբ:

UNUSUAL SUBSTITUTION OF CHLORINE AT VINYL CARBON ATOM BY THIOLATE-ANIONS IN 3-CHLOROBUT-2-ENYLTRIPHENYLPHOSPHONIUM CHLORIDE

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

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

It has been established that 3-chlorobut-2-enyltriphenylphosphonium chloride interacts with ethane- and butanthiols in the presence of stoichiometric quantities of triethylamine in the boiling acetonitrile in the sealed ampoule affording 3-ethyl-, butylsulfanylbut-2-enyltriphenyl-phosphonium chlorides in 46 and 61%, correspondingly. The reaction seems to proceed through the successive stages of addition of alkanethiols to the chlorovinyl grouping of the phosphonium salt and subsequent dehydrochlorination.

ЛИТЕРАТУРА

[1] *Овакимян М.Ж., Мовсисян М.Л., Гаспарян Г.Ц., Инджикян М.Г.* // ЖОХ, 2011, т. 81, вып. 2, с. 346.
[2] *Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Григорян М.Р.* // Хим.ж.Армении, 2014, т. 67, №1, с. 59.
[3] *Хачатрян Р.А., Торгомян А.М., Овакимян М.Ж., Инджикян М.Г.* // Арм.хим.ж., 1974, т. 27, №8, с. 682.
[4] *Begtrup M.* // Acta.Chem.Scand., 1971, v. 25, №9, p. 3500.

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

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

Поступило 23 VI 2016