

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ (E)-(β-АРОИЛ-  
ВИНИЛ)ТРИФЕНИЛФОСФОНИЙ БРОМИДОВ  
С 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗИНОМ**

**Յ. Գ. ՕՎԱԿԻՄՅԱՆ**

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

Поступило 10 XI 2017

Установлено, что (E)-(β-ароилвинил)трифенилфосфоний бромиды в кислой среде с 2,4-динитрофенилгидразином промежуточно образуют соответствующие гидразоны, которые подвергаются внутримолекулярной гетероциклизации, приводя к 2-(2,4-динитрофенил)-3-трифенилфосфонийбромидо-5-(4-арил)-2,3-дигидро-1H-пиразолам. Показано, что под действием триэтиламина те же четвертичные фосфониевые соли перегруппировываются в соответствующие фосфорильные соединения.

Библ. ссылок 6.

Четвертичные фосфониевые соли, в особенности их кетовинильные представители, представляющие большой интерес как с точки зрения их реакционной способности, так и синтетических возможностей, являются удобными субстратами для получения функционально замещенных производных этих солей, обладающих широким спектром биологической активности.

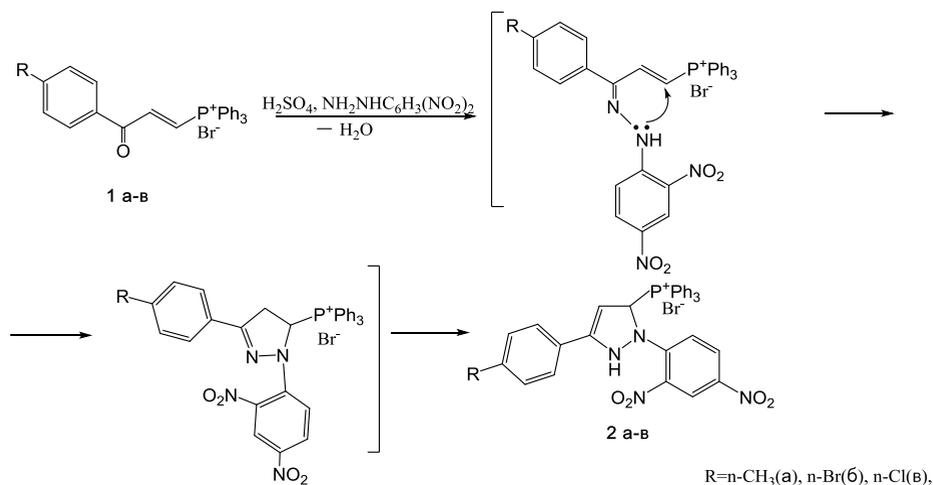
В ходе исследований β-ароилвинилтрифенилфосфоний бромидов с бинуклеофилами нами осуществлены также реакции с гидразинами. Вышеназванные соли содержат три химически активных центра — карбонильную, двойную углерод-углеродную связь и фосфониевую группировку. Как показали наши опыты, все три названных реакционных центра участвуют в определенных характерных реакциях, что и было нами использовано в ряде синтезов.

Данная работа является частью систематических исследований как в области синтеза новых гетероциклических систем, так и получения  $\beta$ -арилгидразоновинильных производных, содержащих фосфорные заместители. Введение гидразиновой группировки в состав четвертичных кетовинилфосфониевых солей, на наш взгляд, также могло привести к полезным субстратам для получения комбинированных молекул, обладающих ценными физиологическими свойствами.

Прежде чем перейти к нашим исследованиям, мы обратились к известным в литературе данным исследований Шевчука с сотр., посвященных получению N-фосфобетаинов действием оснований на 2,4-динитрофенилгидразоны  $\beta$ -фурил- и  $\beta$ -арилэтилфосфониевых солей [1-4].

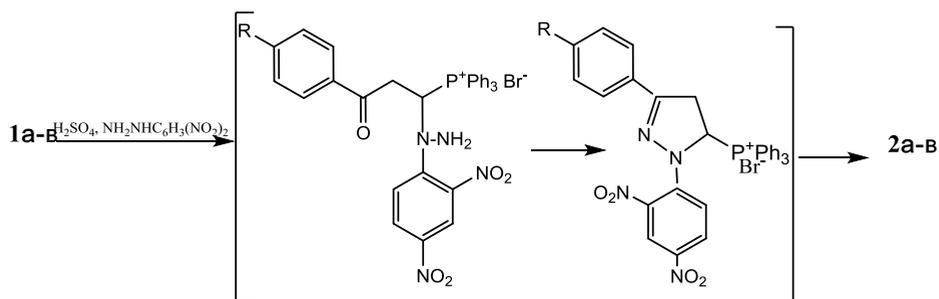
В представленной работе изучено взаимодействие 2,4-динитрофенилгидразина с  $\beta$ -арилвинилтрифенилфосфониевыми бромидами. На наш взгляд, наличие в фенилгидразиновой группировке сильных электроотрицательных заместителей могло бы способствовать гетероциклизации. И, действительно, опыты показали, что в кислой среде при простом кипячении реагентов в смеси ацетонитрил-вода образуются замещенные пиразолы с хорошими выходами.

Схема 1



Как видно из схемы, по всей вероятности, сначала происходит конденсация соединений **1а-в** с 2,4-динитрофенилгидразином по карбонильной группе, а затем – внутримолекулярное нуклеофильное присоединение второй аминогруппы по  $\alpha$ -углеродному атому двойной связи по отношению к фосфониевому катиону, и реакция завершается, как свидетельствуют полученные данные, прототропной изомеризацией, приводящей к образованию производных пиразола **2а-в** (схема1). Однако не исключена возможность и альтернативного протекания реакции с первоначальной атакой нуклеофила по двойной связи (схема 2).

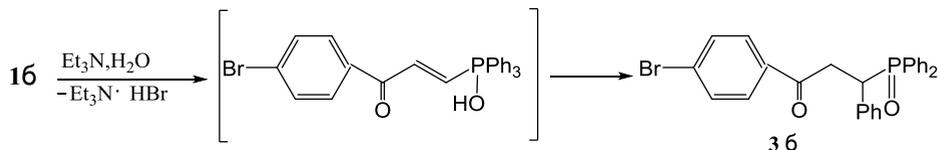
Схема 2



Продолжая исследования с целью расширения синтетической и практической значимости  $\beta$ -арилкетовинильной группы, мы попытались заменить трифенилфосфониевую группу на фосфорильную. Известно, что винилфосфониевые соли не образуют илидов при действии на них водной щелочью, а перегруппировываются с образованием соответствующих фосфиноксидов [5].

В продолжение названных исследований нами была осуществлена известная в литературе  $\alpha$ -анионотропная фенильная миграция под действием водного раствора триэтиламина  $\beta$ -(4-бромфенилвинил)трифенилфосфоний бромида (**16**), приведшая к образованию [1-фенил-2-(4-бромбензоил)этил]дифенилфосфиноксида (**36**) (схема 3).

Схема 3



## Экспериментальная часть

*E*- $\beta$ -Ароилвинилтрифенилфосфоний бромиды **1a-v** синтезированы по методике [6].

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  синтезированных соединений сняты на приборе "Mercury-300" Varian с рабочей частотой 300.08, 75.46 и 121.75 МГц на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$ , соответственно, при температуре 303 К. Химические сдвиги приведены относительно сигнала ТМС как внутреннего стандарта для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  и сигнала ортофосфорной кислоты как внешнего стандарта для спектров ЯМР  $^{31}\text{P}$ .

**2-(2,4-Динитрофенил)-3-трифенилфосфонийбромидо-5-(4-арил)-2,3-дигидро-1H-пиразолы 2a-v (общая методика).** К ацетонитрильному раствору 0.099 г (0.0005 моля) 2,4-динитрофенилгидразина прибавляли 0.05 мл (0.0005 моля) 95% конц. раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.0005 моля 1-(2-арил)-3-трифенилфосфониопроп-2-ен-1-он бромидов **1a-v** и кипятили в течение 30-

32 ч. Ацетонитрильный фильтрат переосаждали диэтиловым эфиром. После удаления растворителей оставшийся вязкий осадок растворяли в хлороформе, сушили над  $MgSO_4$ , переосаждали диэтиловым эфиром. Образовавшийся желтый осадок отфильтровывали, промыли эфиром и высушивали в вакууме.

**2-(2,4-Динитрофенил)-3-трифенилфосфонийбромидо-5-(4-метилфенил)-2,3-дигидро-1H-пиразол(2а).** Выход 0.17 г (51.5%), т. пл. 200-202°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\Delta MSO-d_6/CCl_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.,  $\Gamma$ ц: 2.47 (с, 3H,  $CH_3$ ), 7.18 (с, 1H, =CH), 7.25 (уш.с, 1H, CH), 7.49-7.53 (м, 2H) и 7.54-7.58 (м, 2H,  $C_6H_4$ ), 7.72-7.85 (м, 12H) и 7.91-7.98(м, 3H;  $PPh_3$ ), 8.00 (д, 1H, 6-CH,  $C_6H_3$ ,  $J=9.5$ ), 8.44 (дд, 1H, 5-CH,  $C_6H_3$ ,  $J=9.5$ , 2.6), 8.81 (д, 1H, 3-CH,  $C_6H_3$ ,  $J=2.6$ ), 11.21(с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C^1$ ,  $\delta_C$ , м.д.,  $\Gamma$ ц: 21.1 ( $CH_3$ ), 113.2 (д, P-CH,  $J_{P,C}=87.4$ ), 116.7 (6-CH,  $C_6H_3$ ), 117.9 (д,  $3^*C_{ipso}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=90.9$ ), 122.5 (3-CH,  $C_6H_3$ ), 125.5, (2CH,  $C_6H_4$ ), 128.2 ( $2^*CH$ ,  $C_6H_4$ ), 130.3 (д,  $3^*C_{orto}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=12.8$ ), 130.7 ( $2^*CH$ ,  $C_6H_4$ ), 131.3; 134.1 (д,  $3^*C_{meta}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=10.8$ ), 134.3, 135.2 (д,  $3^*C_{para}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=2.8$ ), 138.9, 140.6, 142.9, 151.9 (д, =CNH,  $J_{P,C}=24.8$ ), 153.0 (д, =CH,  $J_{P,C}=6.8$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_P$ , 25.76 м.д.

<sup>1</sup>При отнесении сигналов использованы методы двойного резонанса, DEPT, HMQC, NOESY.

**2-(2,4-Динитрофенил)-3-трифенилфосфонийбромидо-5-(4-бромфенил)-2,3-дигидро-1H-пиразол(2б).** Выход 0.27 г (74%), т. пл. 209-210°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\Delta MSO-d_6 / CCl_4$ , 1:3),  $\delta$ , м.д.,  $\Gamma$ ц: 7.13-7.33 (м, 2H, =CH-CH), 7.57-7.62 (м, 2H,  $C_6H_4$ ), 7.68-8.00 (м, 18H, Ar), 7.99 (д, 1H, 6-Н  $C_6H_3$ ,  $J=9.5$ ), 8.44 (дд, 1H, 4-Н  $C_6H_3$ ,  $J=9.4$ , 2.6), 8.80 (д, 1H, 2-Н  $C_6H_3$ ,  $J=2.6$ ), 11.08 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м.д.  $\Gamma$ ц: 113.5 (д, CH-P,  $J_{P,C}=87.8$ ), 116.7 (6-CH,  $C_6H_3$ ), 117.8 (д,  $3^*C_{ipso}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=91.1$ ), 122.5 (3-CH,  $C_6H_3$ ), 124.6, 127.7, 130.1, 130.3 (5-CH,  $C_6H_3$ ), 130.3 (д,  $3^*C_{orto}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=12.8$ ), 130.7 ( $2^*CH$ ,  $C_6H_4$ ), 133.2 ( $2^*CH$ ,  $C_6H_4$ ), 134.1 (д,  $3^*C_{meta}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=10.8$ ), 135.2 (д,  $3^*C_{para}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=2.9$ ), 139.1, 142.8, 150.8 (д, =CNH,  $J_{P,C}=25.2$ ), 152.5 (д, =CH,  $J_{P,C}=6.3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_P$ , 21.44 м.д.

**2-(2,4-Динитрофенил)-3-трифенилфосфонийбромидо-5-(4-хлорфенил)-2,3-дигидро-1H-пиразол(2в).** Выход 0.24 г (70.6%), т. пл. 220-222°C. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CD_2Cl_2$ ),  $\delta$ , м.д.,  $\Gamma$ ц: 6.68 (дд, 1H, CH-P,  $J_{P,H}=18.9$ ,  $J_{H,H}=17.1$ ), 7.43 (дд, 1H, CH-P,  $J_{P,H}=20.5$ ,  $J_{H,H}=17.1$ ), 7.66-7.85 (м, 12H) и 7.92-7.98(м, 3H,  $PPh_3$ ), 8.15 (д, 1H,  $J=9.5$ , 6-Н,  $C_6H_3$ ), 8.42 (дд, 1H, 5-Н,  $C_6H_3$ ,  $J=9.5$ , 2.6), 9.05 (д, 1H, 3-Н,  $C_6H_3$ ,  $J=2.6$ ), 11.32 (с, 1H, NH). Спектр ЯМР  $^{13}C$ ,  $\delta_C$ , м.д.  $\Gamma$ ц: 112.7 (д, CH-P,  $J_{P,C}=88.9$ ), 116.9 (6-CH,  $C_6H_3$ ), 117.6 (д,  $3^*C_{ipso}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=91.4$ ), 121.9 (3-CH,  $C_6H_3$ ), 126.9, 129.7 (5-Н,  $C_6H_3$ ), 130.0 (д,  $3^*C_{orto}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=13.0$ ), 130.1 ( $2^*CH$ ,  $C_6H_4$ ), 130.1 ( $2^*CH$ ,  $C_6H_4$ ), 131.1, 133.8 (д,  $3^*C_{meta}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=10.7$ ), 134.9 (д,  $3^*C_{para}$ ,  $PPh_3$ ,  $J_{P,C}=2.9$ ), 135.9, 131.1, 142.6, 150.1 (д, =CNH,  $J_{P,C}=24.7$ ), 152.7 (д, =CH,  $J_{P,C}=6.5$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta_P$ , 21.30 м.д.

**[1-Фенил-2-(4-бромбензоил)этил]дифенилфосфиноксид (36).** К раствору 0.66 г (0.0012 моля) соединения **16** в 5 мл ацетонитрила прибавляли 0.15 г триэтиламина и оставляли при комнатной температуре. На следующий день реакционную смесь вливали в воду, не растворившийся в воде осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, высушивали в вакууме. Для очистки кристаллизовали из ацетонитрила. Выход 0.33 г (56%), т. пл. выше 265°C. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (ДМСО-d<sub>6</sub> / ССl<sub>4</sub>, 1:3), δ, м.д., Гц: 3.17 (ΔΔΔ, 1H, CH<sub>2</sub>, J=17.7, 10.8, 2.7), 3.87 (ΔΔΔ, 1H, CH<sub>2</sub>, J=17.7, 10.0, 5.4), 4.49 (ΔΔΔ, 1H, CH, J=10.0, 7.2 2.7), 6.99-7.11 (м, 3H), 7.22-7.36 (м, 5H), 7.47-7.62 (м, 7H), 7.71-7.76 (м, 2H), 7.95 (м, 2H). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ<sub>p</sub>, 37 м.д.

**(E)-(β-ԱՐՈՒՎԻՆՆԻ)ՏՐԻՖԵՆԻԼՖՈՍՖՈՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻԴՆԵՐԻ ՆԵՏ 2,4-ԳԻՆՏՐՈՖԵՆԻԼՆԻԴՐԱԶԻՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Զ. Ն. ՆՈՎԱԿԻՄՅԱՆ**

*Հաստատվել է, որ թթվային միջավայրում (E)-(β-արոլվինիլ)տրիֆենիլֆոսֆոնիում բրոմիդների և 2,4-գինտրոֆենիլհիդրազինի փոխազդեցությունից առաջացած միջանկյալ հիդրազոնները ենթարկվում են ներմոլեկուլյար ցիկլացման, բերելով 2-(2,4-գինտրոֆենիլ)-3-տրիֆենիլֆոսֆոնիումբրոմիդ-5-(4-արիլ)-2,3-դիհիդրո-1H-պիրազոլների առաջացման: Ցույց է տրվել, որ վերոհիշյալ չորրորդային ֆոսֆոնիումային աղերը արիլ-էթիլամինի ազդեցությամբ վերախմբավորվում են համապատասխան ֆոսֆորիլային միացությունների:*

**REACTIONS STUDY (E)-(β-AROYLVINYL)TRIPHENYLPHOSPHONIUM BROMIDES WITH 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZINES**

**Z. N. NOVAKIMYAN**

It was found that (E)-(β-aroylviny) triphenylphosphonium bromides in an acidic medium with 2,4-dinitrophenylhydrazine intermediate form the corresponding hydrazide which undergo intramolecular heterocyclization leading 2-(2,4-dinitrophenyl)-3-triphenylphosphoniumbromide-5-(4-aryl)-2,3-dihydro-1H-pyrazole. Shown that under the action of trimethylamine the same quaternary phosphonium salts are rearranged into the corresponding phosphoryl compounds.

**ЛИТЕРАТУРА**

[1] Шевчук М.И., Братенко М.К., Чернюк И.Н., Мосейчук // ЖОХ, 1987, т. 57, вып. 5, с. 1059.  
 [2] Шевчук М.И., Мегера И.В., Толочко А.Ф., Домбровский А.В. // ЖОХ, 1975, т. 45, вып. 9, с. 1934.  
 [3] Шевчук М.И., Мегера И.В. // ЖОХ, 1976, т. 46, вып. 10, с. 2220.  
 [4] Мегера И.В., Лебедев Л.Б., Шевчук М.И. // ЖОХ, 1981, т. 51, вып. 1, с. 54.  
 [5] Zbiral E., Werner E. // Ann., 1967, Bd. 707, s. 130.  
 [6] Хачикян Р.Дж., Овакимян З.Г., Паносян Г.А., Инджикян М.Г. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып. 3, с. 453.