

A 02.00.03  
D - 136

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԶԳԱՅԻՆ  
ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ

ՂԱԿԹՅԱՆ ՍԵՐԳԵՅ ԼԵՎՈՆԻ

ԶԿԱԳԵՑԱԾ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ  
ՖՈՍՖՈՐԱՅԻՆ ՆՈՒԿԼԵՈՖԻԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Բ.00.03- «Օրգանական քիմիա» մասնագիտությամբ  
քիմիական գիտությունների բեկնածուի գիտական աստիճանի  
հայցման ատենախոսության

Ս Ե Ղ Մ Ա Գ Ի Ր

ԵՐԵՎԱՆ-2007

---

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ  
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ДАВТЯН СЕРГЕЙ ЛЕВОНОВИЧ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ АММОНИЕВЫХ  
СОЛЕЙ С ФОСФОРНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук  
по специальности 02.00.03 – "Органическая химия"

ЕРЕВАН-2007

Ատենախոսության բեման հաստատվել է ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի  
ինստիտուտի գիտական խորհրդում

Գիտական ղեկավար քիմիական գիտությունների դոկտոր,  
պրոֆեսոր, ՀՀ ԳԱԱ ակադեմիկոս  
Ինճիկյան Ս.Հ.  
Պաշտոնական ընդդիմախոսներ՝ քիմիական գիտությունների դոկտոր,  
պրոֆեսոր՝ Թահմազյան Կ.Ծ.  
քիմիական գիտությունների դոկտոր,  
պրոֆեսոր՝ Հարությունյան Վ.Ս.

Առաջատար կազմակերպություն՝ Հայաստանի պետական ագրարային  
համալսարան

Պաշտպանությունը կայանալու է 2007թ. հունիսի 11-ին, ժամը 13<sup>00</sup>-ին  
ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի ինստիտուտում գործող ԲՈՒՀ-ի 010 մասնագիտական  
խորհրդի նիստում (0091, ք.Երևան, Չաքարիա Քանաքեռցու փող., 167 ա)

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՀ ԳԱԱ Օրգանական քիմիայի  
ինստիտուտի գրադարանում:  
Սեղմագիրն առաքվել է 2007թ. մայիսի 11-ին:

Մասնագիտական խորհրդի  
գիտնական քարտուղար, ք.գ.դ.  Չուխաջյան Է.Վ.

Тема диссертации утверждена на ученом совете Института  
органической химии НАН РА


Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,  
академик НАН РА Инджикян М.Г.  
Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Тагмазян К.Ц.  
доктор химических наук, профессор  
Арутюнян В.С.

Ведущая организация: Государственный аграрный университет Армении

Защита диссертации состоится 11 июня 2007 г. в 13<sup>00</sup> часов на заседании  
специализированного совета ВАК 010, действующего в Институте органической  
химии НАН РА (0091, г. Ереван, ул. Закариа Канакерци, 167а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ НАН РА.

Автореферат разослан 11 мая 2007 г.

Ученый секретарь  
специализированного совета   Чухаджян Э.

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

*Актуальность темы.* Несмотря на большое число исследований, посвящен-  
ных разнообразным превращениям фосфорорганических соединений, в литера-  
туре отсутствуют данные о взаимодействии фосфорных нуклеофилов с  
виниламмониевыми солями. Между тем изучение этих превращений помимо  
самостоятельного интереса, связанного с особенностями реагирования этих  
двух классов соединений, возможно, позволило бы пролить свет на остающийся  
открытым вопрос о возможности нуклеофильного присоединения к чет-  
вертичным аммониевым солям с винильной группой.

*Цель работы.* Изучение взаимодействия потенциальных и готовых триал-  
кил-, диметилфенил-, виниламмониевых и винилпиридиниевых солей с фосфор-  
ными нуклеофилами с целью выявления особенностей их реагирования и выясне-  
ния возможности нуклеофильного присоединения к виниламмониевым солям. Ус-  
тановление химизма перегруппировки-расщепления винилаллиламмониевых со-  
лей.

*Научная новизна и практическая ценность.* Установлено, что триалкил- и  
диалкилфенилвиниламмониевые соли не вступают в реакции присоединения с  
трифенилфосфином, фосфонит-, фосфинит-анионами и анионом малоновой  
кислоты. В случае анилиниевых производных основным направлением реакции  
является замещение у атома азота. Найдено, что винил-, -пиридиниевые-, -3,5-  
дибромпиридиниевые и -пиколиниевые соли реагируют с трифенилфосфином по  
схеме нуклеофильного присоединения с образованием после дальнейших транс-  
формаций 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана. В случае винил(3,5-ди-  
бром)пиридиниевой соли был выделен также 3,5-дибром-2-(β-трифенилфосфо-  
нийбромидоэтил)пиридин, полученный по всей вероятности, стивенсовской  
перегруппировкой первоначально образовавшегося в результате атаки  
трифенилфосфина пиридиний-иоида. Механизм взаимодействия трифенилфос-  
фина с винилпиридиниевой солью по схеме нуклеофильного присоединения  
подтвержден образованием при проведении реакции в смеси ацетонитрила с  
водным раствором бромистоводородной кислоты 3-(пиридинийбромидо)пропио-  
новой кислоты. Установлено, что взаимодействие винилпиридиниевой соли с  
пиридином в кипящем ацетонитриле приводит к 3-(пиридинийбромидо)акрило-  
вой кислоте, получающейся в результате либо присоединения пиридина в β-по-  
ложение винильной группы, либо образования С-бетаина с положительным пириди-  
ниевым центром. Разработаны способы получения винилпиридиниевых солей  
взаимодействием пиридинов с 2,3-дигалопрпроионовыми кислотами в кипящем  
ацетонитриле. Найдено, что при взаимодействии пиколина с 2,3-дибромпропио-  
новой кислотой вместо винилпиколинийбромидо образуется 3-(пиколинийбро-  
мидо)акриловая кислота в результате дегидробромирования 2,3-дибромпропио-  
новой кислоты и последующего реагирования с пиколином. Тот же ход взаимодей-  
ствия наблюдается и в случае пиридина в небольшой степени (~10%) при кип-  
ячении в ацетонитриле и в значительной (~37%) - при комнатной темпера-  
туре. Обсуждены химизмы протекающих реакций. Разработан эффективный  
способ получения триалкилвиниламмониевых солей взаимодействием их 2-бром-  
этильных предшественников со фтористым калием. Проведением реакций  
дегидрогалогенирования диалкилаллил-2-бромэтиламмониевых солей и изоме-  
ризации диметилдиаллиламмониевой соли под действием фтористого калия или  
металлического натрия установлено, что реакция перегруппировки-расщеп-  
ления диалкилаллилвиниламмониевых солей носит чисто внутримолекулярный  
характер.

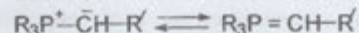
*Апробация работы.* Отдельные части диссертационной работы докладывались на Международной конференции "Ениколоповские чтения" (Ереван, 2006 г.).

*Публикации.* По материалу диссертации опубликовано 7 научных работ.

*Структура работы.* Диссертационная работа изложена на 106 страницах компьютерного набора и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов собственных исследований, экспериментальной части, выводов и списка литературы.

## 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИМЕТИЛ- И ДИМЕТИЛФЕНИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ФОСФОРНЫМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Согласно литературным данным в отличие от фосфониевых и сульфониевых солей с винильной группой, легко вступающих в реакции нуклеофильного присоединения, сходно построенные аммониевые соединения в таких реакциях инертны. Доеринг и др. привели недостаточно убедительные данные о взаимодействии триметилвиниламмоний йодида с йодистым водородом. Инертность виниламмониевых соединений в реакциях нуклеофильного присоединения была объяснена ими с точки зрения "d-орбитального резонанса", т.е. тем, что промежуточно образующиеся в результате β-атаки нуклеофила α-карбанионы в случае фосфониевых и сульфониевых соединений стабилизируются наличием мезомерной иленовой формы с двойной связью Э-С, что в случае аммониевых соединений невозможно. Например,



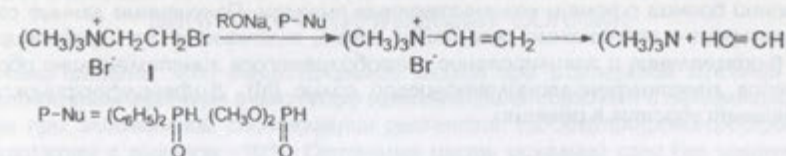
В недавно выполненной работе С.Т.Кочарян с сопр. сообщили о присоединении малонат-аниона к триметилвиниламмоний бромиду. Однако последний в исследовании авторов являлся лишь предполагаемым промежуточным, поскольку они исходили из триметил-β-бромэтиламмоний бромида. Поэтому интерпретация полученных ими данных вызывает некоторые сомнения. Малонат-ион мог прореагировать с триметил-β-бромэтиламмоний бромидом по схеме нуклеофильного замещения с промежуточным образованием (γ,γ-дизтоксикарбонил)-пропиламмониевой соли, β-расщепление которой и привело к полученным продуктам реакции.

Нами исследованы реакции триметил (I)- и диметилфенил (II)-β-бромэтиламмоний бромидов с фосфорными нуклеофилами.

Установлено, что взаимодействие соли I с дифенилфосфиноксидом и диметилфосфитом в кипящем спирте в присутствии двойного мольного количества метилата натрия не приводит к образованию продуктов присоединения. В реакции с дифенилфосфиноксидом было выделено 60,7% бромида натрия и 50% триметилвиниламмоний бромида. В продуктах реакции обнаружены триметиламин и ацетилен.

Полученные данные свидетельствуют о протекании реакций дегидробромирования и β-расщепления.

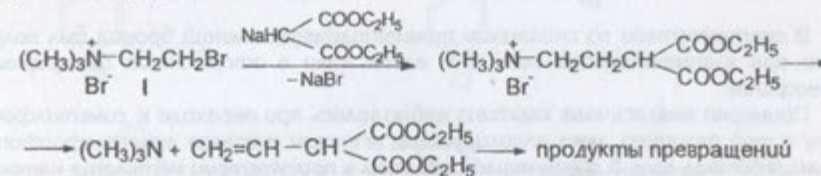
Аналогично взаимодействие соли I с диметилфосфитом привело к образованию винильной соли и продуктов её β-распада.



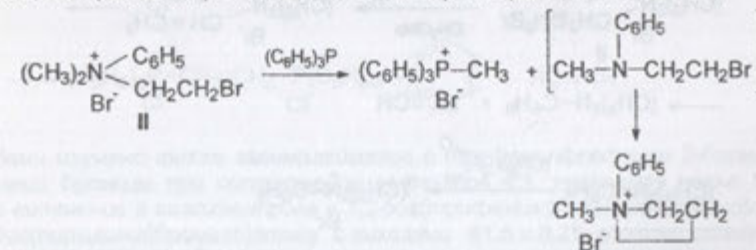
Не было получено продуктов присоединения и в реакциях тех же P-нуклеофилов с готовой винильной солью.

Отсутствие продуктов присоединения в проведенных опытах побудило нас проверить интерпретацию данных, приведенных в работе по взаимодействию триметил-β-бромэтиламмоний бромида с малонат-анионом. Как и ожидалось, реакция соли I с последним привела к образованию не продукта присоединения, а продуктов β-распада винильной соли.

Образование же продуктов, выделенных Кочаряном с сопр., происходит в результате нуклеофильного замещения по схеме:

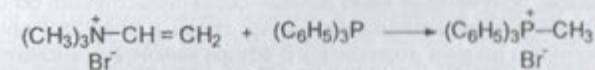


Исследования показали, что соль II образует с трифенилфосфином в кипящем ацетонитриле трифенилметилфосфоний бромид с почти количественным выходом, т.е. реакция происходит по схеме нуклеофильного замещения.



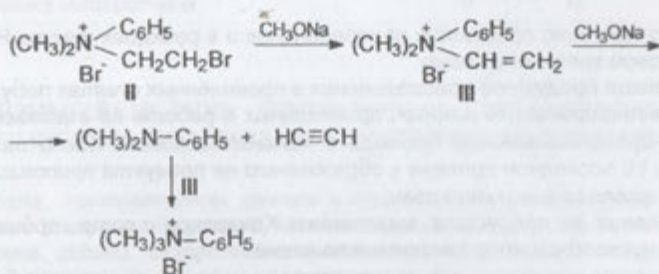
Одновременно образовавшаяся азиридиновую соль нам не удалось выделить, вероятно, из-за осмоления в условиях реакции.

Образование трифенилметилфосфоний бромида, хотя и с небольшим выходом, наблюдалось и при взаимодействии с трифенилфосфином триметилвиниламмоний бромида (I) в кипящем ацетонитриле. Остальная часть исходной соли при этом без изменений вернулась обратно.



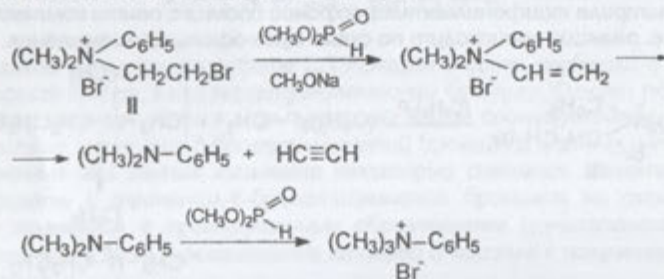
Реакция соли II с дифенилфосфиноксидом в спирте в присутствии двойного мольного количества этилата натрия не привела к образованию фосфорсо-

державших соединений. В качестве продукта реакции был выделен триметилфениламмоний бромид с почти количественным выходом. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакции по схеме, включающей дегидробромирование,  $\beta$ -отщепление и алкилирование высвободившегося диметиланилина образовавшейся диметилфенилвиниламмониевой солью (III). Дифенилфосфиноксид не принимает участия в реакции.

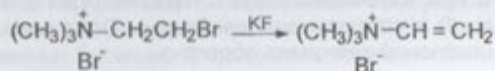


В соответствии со сказанным триметилфениламмоний бромид был получен и при взаимодействии соли II с едким кали в отсутствие фосфорных нуклеофилов.

Примерно аналогичная картина наблюдалась при переходе к диметилфосфиту с той разницей, что алкилирующим агентом оказался диметилфосфит. Взаимодействие соли II с диметилфосфитом в присутствии метилата натрия при соотношении реагентов 1:2:2 привело к образованию триметилфениламмоний бромида почти с количественным выходом.



В ходе исследований нами разработан эффективный способ получения триметилвиниламмоний бромида действием на триметил- $\beta$ -бромэтиламмоний бромид фтористого калия в ацетонитриле. Выход продукта ~ 80%.



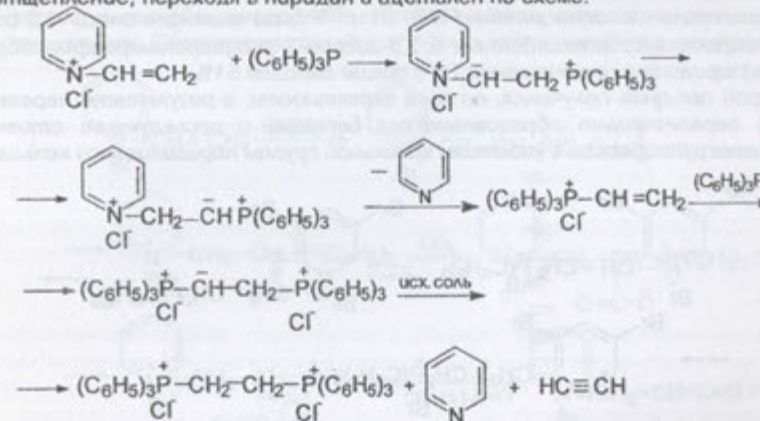
Таким образом, полученные нами данные свидетельствуют об инертности триметил- и диметилфенилвиниламмониевых солей в реакциях присоединения фосфорных анионов и аниона диэтилового эфира малоновой кислоты.

Не увенчались успехом и наши попытки осуществить взаимодействие триметилвиниламмоний бромида с диэтиламином.

## 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРИФЕНИЛФОСФИНА И ПИРИДИНА С ВИНИЛПИРИДИНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Нами найдено, что винилпиридиний хлорид при длительном стоянии при комнатной температуре в растворе ацетонитрила образует с трифенилфосфином при эквимольном соотношении реагентов 1,2-бис(трифенилфосфоний-хлоридо)этан с выходом ~10%. Остальная часть исходной соли без изменения возвращается обратно. Повышение температуры не приводит к значительному повышению выхода продукта реакции, достигающего 18%.

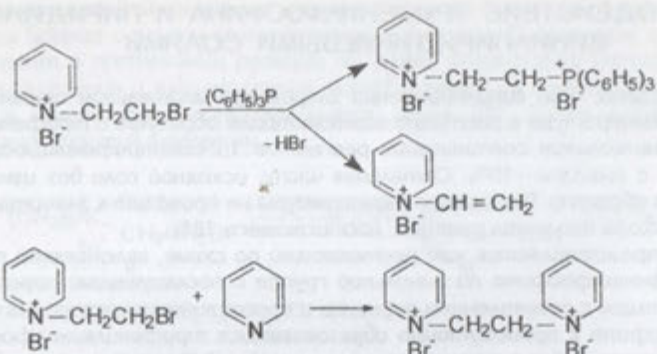
Реакция представляется нам протекающей по схеме, включающей присоединение трифенилфосфина по винильной группе с последующими переанионизацией,  $\beta$ -распадом с отщеплением пиридина и присоединением второй молекулы трифенилфосфина к промежуточно образовавшейся трифенилвинилфосфониевой соли. Получающийся в результате реакции фосфониевый ирид стабилизируется взаимодействием с исходной солью, претерпевающей под его действием  $\beta$ -отщепление, переходя в пиридин и ацетилен по схеме:



Нами изучено также взаимодействие с трифенилфосфином 2-бромэтилпиридиний бромида при соотношении реагентов 4:1, приведшее после 50-часового кипячения в ацетонитриле к 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этану и 1,2-бис(пиридинийбромидо)этану с выходами 81,5 и 9,2% соответственно.

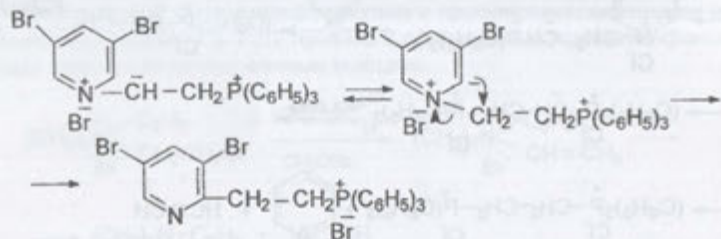
Первый продукт образовался, по всей вероятности, в результате нуклеофильного замещения у  $\beta$ -углеродного атома с последующими либо нуклеофильным замещением трифенилфосфином в  $\alpha$ -положении к азоту в полученной аммониево-фосфониевой соли, либо 1,2-отщеплением под действием трифенилфосфина и взаимодействием полученной винилфосфониевой соли со второй молекулой трифенилфосфина.

Не исключена также возможность, что некоторое количество продукта получается в результате дегидробромирования исходной соли. В пользу такого предположения свидетельствует наличие в продуктах реакции 1,2-бис(пиридинийбромидо)этана, который мог образоваться только при наличии в реакционной смеси пиридина. Последний же мог получиться только в процессе взаимодействия трифенилфосфина с винилпиридиниевой солью.



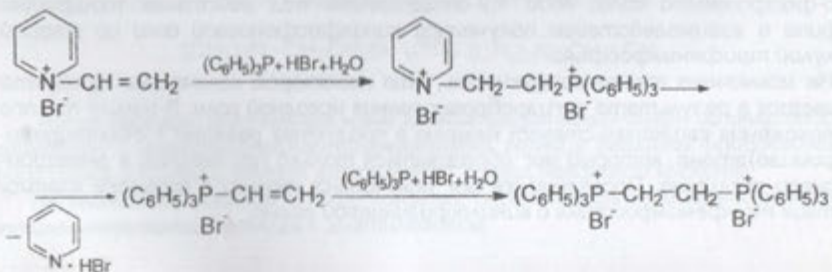
Интересные данные получены нами при переходе к N-винил-3,5-дибромпиридиний бромиду. После его 30-часового кипячения с трифенилфосфином в растворе ацетонитрила согласно данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  была выделена смесь 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и 2,3-дибром-2-( $\beta$ -трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридина в соотношении 1:1 с общим выходом 51%.

Второй продукт получился, по всей вероятности, в результате переанионизации первоначально образовавшегося бетаина с последующей стивенсовской перегруппировкой с участием винильной группы пиридиниевого кольца.



Наличие пиридинфосфониевой соли кроме данных ЯМР  $^1\text{H}$  было подтверждено йодметилированием смеси, приведшим к смеси 1,2-бис( $\beta$ -трифенилфосфонийбромидо)этана, 3,5-дибром-2-( $\beta$ -трифенилфосфонийбромидоэтил)пиридина и йодметилата последнего в соотношении 2:1:2.

1,2-Бис(трифенилфосфонийбромидо)этан был получен нами также при нагревании винилпиридиний бромид с трифенилфосфином в водном растворе бромистоводородной кислоты при  $70^\circ\text{C}$ .



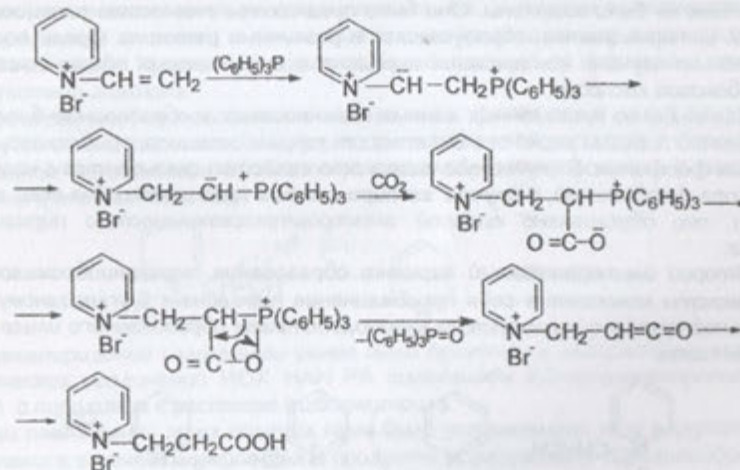
Согласно многочисленным литературным данным и результатам исследований, проведённых в лаборатории элементоорганических соединений ИОХ НАН РА, действующим началом в реакциях трифенилфосфина в бромистоводородной кислоте вследствие наличия равновесия является трифенилфосфин.

Попытка осуществить взаимодействие винилпиридиний бромид с специально полученным гидробромидом трифенилфосфина при длительном кипячении в ацетонитриле не увенчалась успехом.

В продолжение исследований нами осуществлено взаимодействие винилпиридиний бромид с трифенилфосфином кипячением в смеси бромистоводородной кислоты и ацетонитрила.

В результате реакции неожиданным образом была получена  $\beta$ -пиридинийбромидопропионовая кислота. Её образование происходит, по всей вероятности, по схеме, включающей атаку трифенилфосфина по винильной группе, переанионизацию и взаимодействие образовавшегося  $\beta$ -пиридинийэтилфосфониевого илзда с углекислым газом по реакции Виттига.

Углекислый газ же получается, по-видимому, в результате гидролиза ацетонитрила и декарбоксилирования образовавшейся уксусной кислоты под действием аммиака. Образование последнего было зафиксировано в ходе опыта.



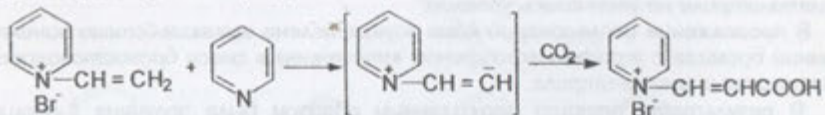
Образование пиридинийбромидопропионовой кислоты при взаимодействии винилпиридиний бромид с трифенилфосфином в смеси ацетонитрила и водного раствора бромистоводородной кислоты подтверждает предложенную схему реакции, включающую нуклеофильное присоединение и илздообразование.

Мы попытались осуществить аналогичную реакцию проведением взаимодействия трифенилфосфина с винилпиридиний бромидом в присутствии бензальдегида. Однако в этом случае единственным продуктом реакции оказался 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этан. Остальная часть исходной соли без изменений вернулась обратно. Полученные данные объясняются, по всей вероятности, меньшей электрофильностью бензальдегида по сравнению с углекислым газом, что делает более конкурентоспособным  $\beta$ -распад.

Интересные данные были получены нами при кипячении винилпиридиний бромид с пиридином в растворе ацетонитрила. В качестве продукта реакции

в этом случае было получена β-пиридинийбромидоакриловая кислота, образовавшаяся с выходом 36 %.

Ее образование можно представить себе протекающим либо через промежуточное образование С-бетаина с пиридиниевым отрицательным центром, получающегося в результате отрыва β-водородного атома винильной группы под действием пиридина, либо в результате реакции присоединения.

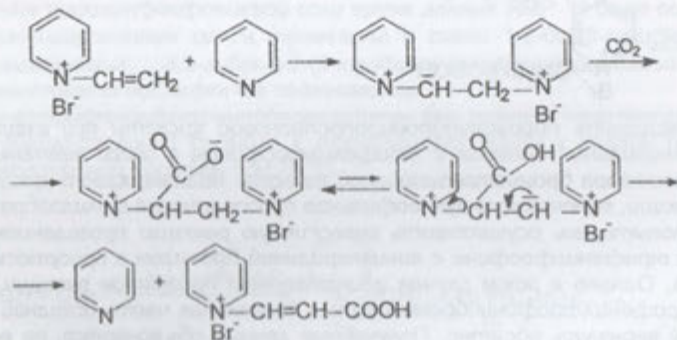


Склонность пиридина к образованию биполярных структур с отрицательным зарядом на углеродном атоме известна давно. В этом состоит одна из отличительных особенностей пиридина от алифатических аминов. Широко известны илidy пиридиния, которые были получены как депротонированием ионов N-алкилпиридиния, так и присоединением карбенов к пиридину.

Биполярные соединения пиридиния с отрицательным зарядом на β-углеродном атоме не были выделены. Они были предложены в качестве реакционноспособных интермедиатов, образующихся в различных реакциях. Среди последних тщательно изучена конденсация пиридина с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты.

Как видно из приведенных данных, склонностью к образованию биполярных соединений пиридин резко отличается от триалкиламинов, приближаясь к третичным фосфинам. В случае последних это свойство связывается с наличием у фосфора d-орбиталей, в случае же пиридиновых производных, по всей вероятности, оно обусловлено высокой электроотрицательностью пиридинового кольца.

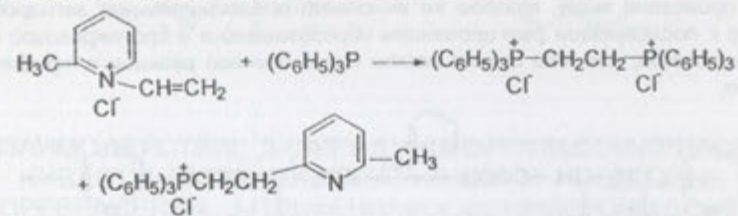
Второй альтернативный вариант образования пиридинийбромидоакриловой кислоты включает в себя присоединение пиридина к β-углеродному атому винильной группы с последующим взаимодействием образованного илidy с углекислым газом.



Выбор между этими двумя вариантами образования β-пиридинийбромидоакриловой кислоты нами пока не сделан.

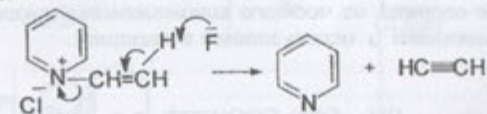
Образование продукта присоединения по винильной группе наблюдалось и при переходе от винилпиридиниевой соли к винилпиридиний хлориду. Взаимодействие последнего с трифенилфосфином, по данным ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P, также

привело к образованию бис(трифенилфосфонийбромидо)этана и продукта перегруппировки Стивенса с выходами 20 и 6,5% соответственно.



Нами было изучено также взаимодействие винилпиридиний галогенидов с диэтиламино и триэтиламино. В обоих случаях при проведении реакций при разных температурах и в различных растворителях основными продуктами оказались гидрогалогениды пиридина, выделенные с выходами ~ 50% в случае солей с незамещенным пиридиниевым кольцом и почти с количественным выходом в случае 3,5-дбромпиридиниевой соли. Выделить парные продукты нам не удалось из-за осмоления в условиях реакции. Не исключена возможность, что названные амины атакуют α-положение пиридиниевого кольца с его разрывом, как это наблюдали Кренке и др. при взаимодействии солей пиридина с поташем в присутствии ацетона.

Проведенные исследования показали, что фтористый калий не взаимодействует с винилпиридиний хлоридом при кипячении в растворе ацетонитрила, в водном же растворе в тех же условиях образует продукты β-распада – ацетилен и пиридин по схеме:

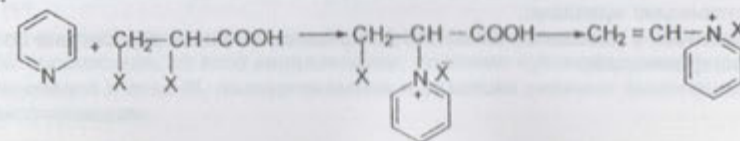


Винилпиридиний галогениды ранее были получены в лаборатории элементоорганических соединений ИОХ НАН РА кипячением 2,3-дигалогенпропионовых кислот с пиридином в растворе ацетонитрила.

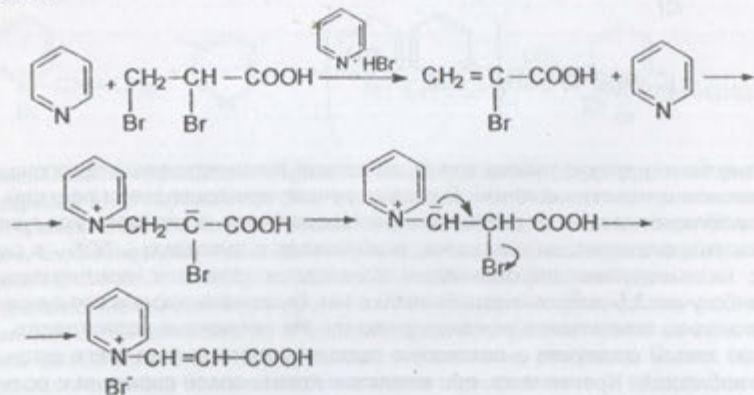
При повторении этих опытов нами было установлено, что в случае бромного аналога в качестве минорного продукта образуется β-пиридинийбромидоакриловая кислота. Соотношение винилпиридиниевой соли и пиридинийбромидоакриловой кислоты составляет 7,5:1. В случае хлорного аналога винилпиридиниевая соль является единственным продуктом реакции.

При проведении опыта с 2,3-дбромпропионовой кислотой при комнатной температуре неожиданным образом доля пиридинийбромидоакриловой кислоты возросла до 32%, доля же винилпиридиниевой соли упала до 47%.

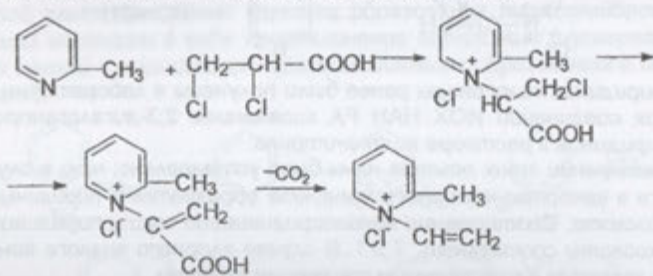
Для образования винилпиридиниевых солей из 2,3-дигалогенпропионовых кислот ранее была предложена схема, включающая нуклеофильное замещение у α-углеродного атома с последующими декарбоксилированием и минерализацией галоида.



Полученные нами данные в опытах с 2,3-дибромпропионой кислотой наводят на мысль о том, что при этом реализуются два направления, одно из которых приведено выше, второе же включает предварительное дегидробромирование с последующим реагированием образовавшейся  $\alpha$ -бромакриловои кислоты с пиридином, как это имеет место в аналогичной реакции с трифенилфосфином.



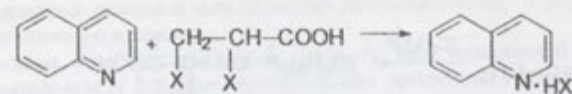
При кипячении 1,2-дихлорпропионой кислоты с пиколином в ацетонитриле в условиях получения винилпиридиновых солей из ацетонитрильного фильтра была выделена смесь винилпиколиний хлорида,  $\alpha$ -(пиколинийхлоридо)акриловои кислоты и гидрохлорида пиколина с выходами 10,5, 3 и 4,4% соответственно. Осадок состоял из чистого винилпиколиний хлорида с выходом ~7%. Последний в дальнейшем и использовался в реакциях.



В аналогично поставленном опыте с 1,2-дибромпропионой кислотой единственным продуктом реакции оказалась  $\beta$ -(пиколинийбромидо)акриловои кислота, выделенная с выходом ~50%, образовавшаяся сходно с пиридиновым аналогом.

Попытка получения винилхинолиновых солей взаимодействием хинолина с 1,2-дигалогпропионовыми кислотами не увенчалась успехом. Единственными продуктами реакции оказались гидрогалогениды хинолина, выделенные почти с количественными выходами.

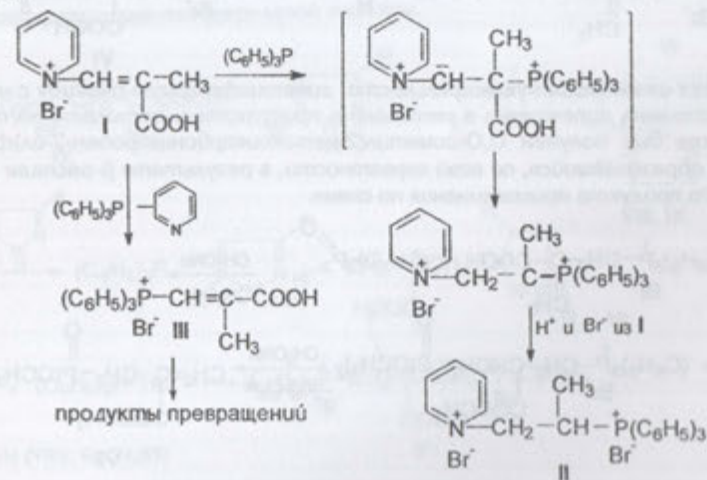
Различие в поведении хинолина и пиридина, по-видимому, связано со стерическими факторами.



### 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-(ПИРИДИНИЙБРОМИДО)АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ТРИФЕНИЛФОСФИНОМ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-(ТРИФЕНИЛФОСФИНИЙБРОМИДО)-2-МЕТИЛЕНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

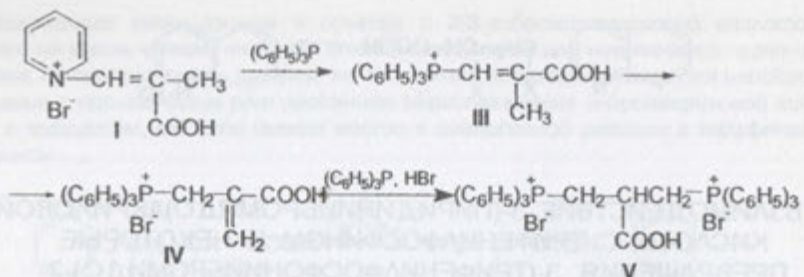
В продолжение исследований по взаимодействию трифенилфосфина с винилпиридиновыми солями нами осуществлена реакция с трифенилфосфином 3-пиридинийбромидометакриловои кислоты (I).

Теоретически можно было ожидать образования либо продукта присоединения по винильной группе с последующим декарбоксилированием — смешанной фосфониевоаммониевой соли II с изопропиленовым общим радикалом, либо продуктов превращений соли III, полученной в результате нуклеофильного замещения.



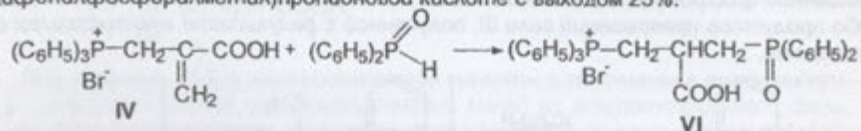
Ранее в лаборатории элементоорганических соединений ИОХ НАН РА было найдено, что соль III, образующаяся при взаимодействии  $\beta$ -бромметилакриловои кислоты с трифенилфосфином, при нагревании таутомеризуется в 2-(карбоксипропен-2-ил)трифенилфосфоний бромид (IV), который реагируя с трифенилфосфином, переходит в бис(трифенилфосфонийбромидометил)уксусную кислоту (V).

Нагревание компонентов в ацетонитриле привело к соли V. Образование последней происходит, по всей вероятности, по схеме нуклеофильного замещения, приводящего к соли III, подвергающейся в условиях реакции вышеприведенным трансформациям:

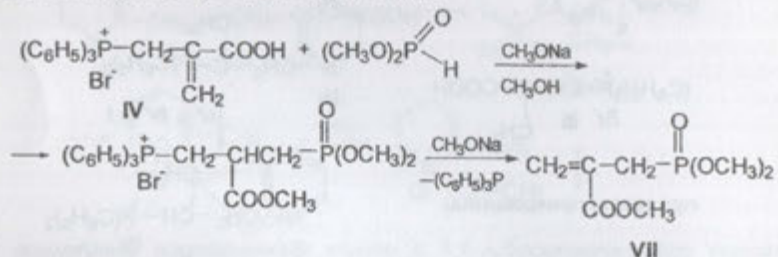


Альтернативный механизм образования соединений IV и V в результате первоначальной таутомеризации соли I с последующим замещением исключается, т.к. нами было установлено, что она при многочасовом кипячении в ацетонитриле не подвергается изменениям.

Нами изучено поведение соли IV по отношению к некоторым P- и N-нуклеофилам – дифенилфосфиноксиду, диметилфосфиту и азолам. Установлено, что её кипячение с дифенилфосфиноксидом приводит к образованию продукта присоединения по  $\beta, \gamma$ -непредельной связи – 3-(трифенилфосфонийбромидо)-2-(дифенилфосфорилметил)пропионовой кислоте с выходом 25%.



Исходя из меньшей нуклеофильности диметилфосфита реакция с ним была осуществлена кипячением в метаноле в присутствии метилата натрия. В результате был получен O,O-диметил(2-метоксикарбонилпропен-2-ил)фосфонат (VII), образовавшийся, по всей вероятности, в результате  $\beta$ -распада первоначального продукта присоединения по схеме:



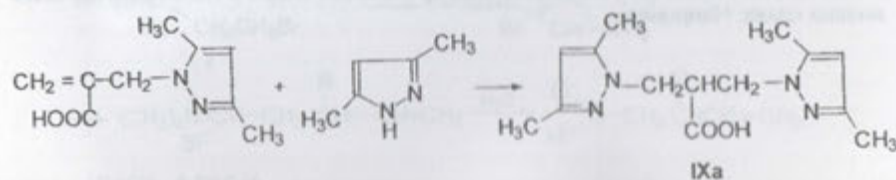
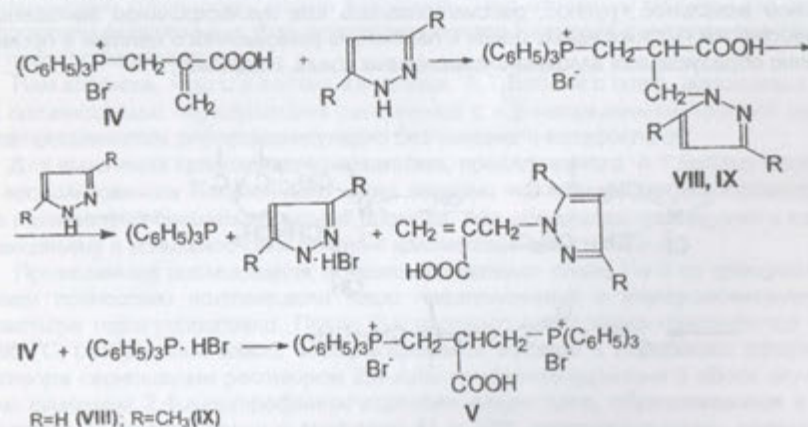
Ранее в лаборатории элементоорганических соединений ИОХ НАН РА было установлено, что пиразол и 3,5-диметилпиразол при комнатной температуре гладко реагируют с 3-(трифенилфосфонийхлоридо)акриловой кислотой с образованием продуктов присоединения почти с количественными выходами. При проведении тех же реакций кипячением в ацетонитриле полученные аддукты подвергаются двум реакциям отщепления – 1,2-отщеплению с образованием исходной соли и 2,1-отщеплению с образованием трифенилфосфина, взаимодействующими, приводя к 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этану. Парная с трифенилфосфином  $\alpha$ -азолилакриловая кислота в случае более нуклеофильного

3,5-диметилпиразола давала с ним продукт присоединения – 2,3-бис(диметилпиразолил)пропионовую кислоту.

Как показали наши исследования, соль IV при комнатной температуре образует с пиразолом и 3,5-диметилпиразолом продукты присоединения VIII и IX с выходами 22 и 36% соответственно. Остальная часть исходных солей без изменений возвращается обратно. Значительно более низкие выходы аддуктов по сравнению с полученными из 3-(трифенилфосфонийхлоридо)акриловой кислоты связаны с меньшей электрофильностью более удалённой от фосфониевого катиона двойной связи.

Результаты исследований тех же реакций при кипячении в ацетонитриле оказались аналогичными с полученными при взаимодействии 3-(трифенилфосфонийхлоридо)акриловой кислоты с азолами. Взаимодействие соли IV с пиразолом в этих условиях привело к образованию смеси солей VIII и V в соотношении 1:2 (ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ ), т.е. здесь также реакция сопровождается 2,1-отщеплением с образованием трифенилфосфина и  $\alpha$ -(N-пиразолилметил)акриловой кислоты. Отщепившийся трифенилфосфин, реагируя с исходной солью IV, переходит в биссоль V.  $\alpha$ -(N-пиразолилметил)акриловую кислоту нам не удалось выделить из-за осмоления в условиях реакции.

Сходная картина наблюдалась и в случае 3,5-диметилпиразола с той разницей, что из продуктов реакции наряду с аддуктом IX и биссолью V была выделена бис(3,5-диметилпиразолилметил)уксусная кислота (IXa), образовавшаяся в результате присоединения 3,5-диметилпиразола к  $\alpha$ -(3,5-диметилпиразолилметил)акриловой кислоте.

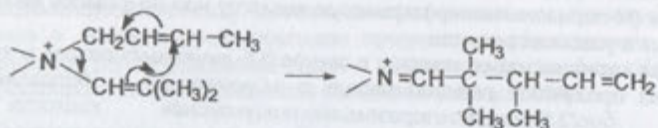


#### 4. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ ВИНИЛАЛЛИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

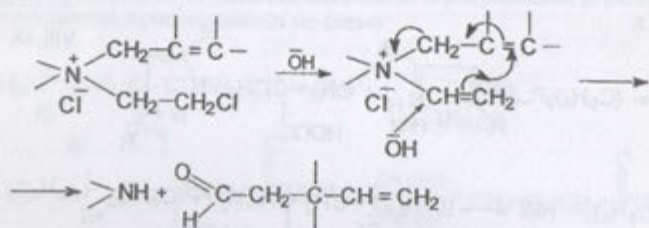
Полученные данные по присоединению нуклеофильных агентов в  $\beta$ -положение винилпиридиниевых солей побудили нас обратиться к вопросу механизма перегруппировки-расщепления потенциальных аллилвиниламмониевых солей.

Сигматронная перегруппировка аллилвиниламмониевых солей, получившая впоследствии название 3-аза-перегруппировки Коупа и являющаяся по сути одной из разновидностей перегруппировки Клауизена аллилфениловых эфиров, была открыта независимо А.Т.Бабаян с сопр. и Бранноком и Бурпиттом.

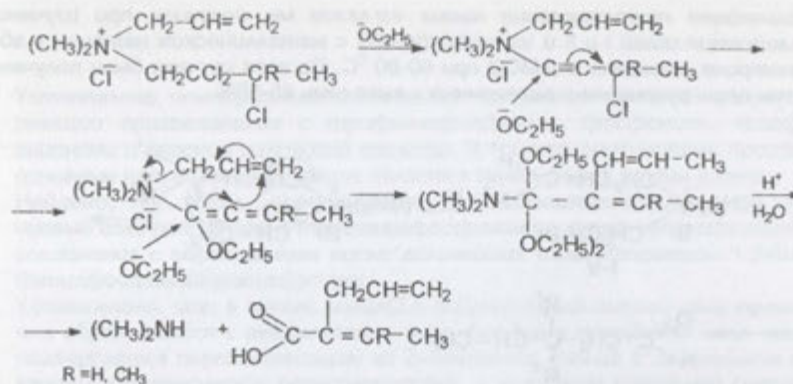
Для этой перегруппировки Бранноком и Бурпиттом была предложена схема шестичленного циклического переноса, включающая перемещение электронных пар от аллильной группы к оиевому азоту и от последнего к винильной группе.



А.Т.Бабаян с сопр. перегруппировка, открытая на соединениях с потенциальной винильной группой, рассматривалась как нуклеофильное замещение под действием гидроксильных ионов с переносом реакционного центра в промежуточно образующихся аллилвиниламмониевых солях. Например,



В качестве доводов в пользу  $\alpha$ -нуклеофильной атаки авторы приводили участие в реакции перегруппировки-расщепления  $\alpha$ -ацетиленовой группировки, а также установленный ими химизм минерализации хлора в полихлоралкиламмониевых солях. Например,

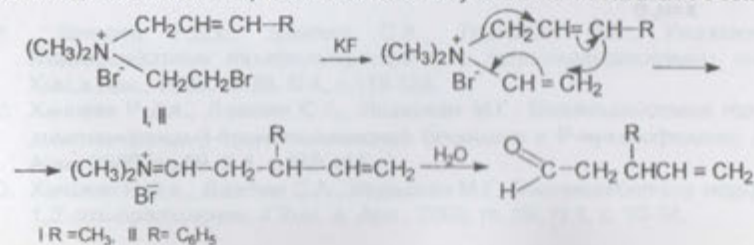


Доводы, приводимые авторами в пользу предложенного ими химизма нам казались мало обоснованными. Установленный химизм минерализации хлора в полихлоралкиламмониевых солях, приводимый в пользу  $\alpha$ -нуклеофильной атаки, на наш взгляд, не имеет отношения к механизму реакции перегруппировки-расщепления. Он свидетельствует только об облегчающем действии электроноакцепторного аммонийного заместителя на нуклеофильное замещение хлора с переносом реакционного центра. Против второго довода авторов об участии в реакции перегруппировки-расщепления в качестве принимающей группы  $\alpha$ -ацетиленовой группировки можно возразить, что известны примеры как перегруппировки-расщепления, так и перегруппировки Клауизена с мигрирующей группой пропаргильного типа.

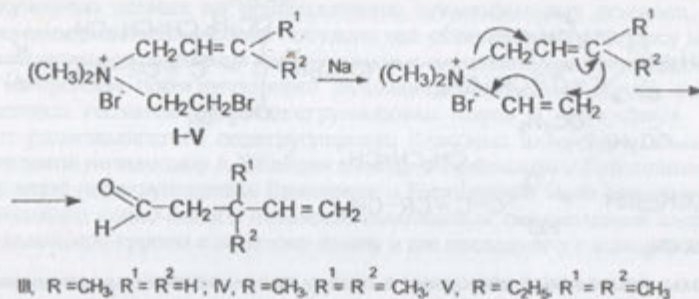
Нам казалось, что и в случае изученных А.Т.Бабаян с сопр. аммониевых солей потенциально образующиеся соединения с  $\alpha,\beta$ -непредельной группой перегруппировываются внутримолекулярно без внешнего воздействия.

Для выяснения правильности механизма, предложенного А.Т.Бабаян с сопр., мы воспользовались полученными нами данными по легкому дегидробромированию триметил- $\beta$ -бромэтиламмоний бромида, под действием фтористого калия приводящему к винильной соли почти с количественным выходом.

Проведенные исследования по взаимодействию солей I и II со фтористым калием полностью подтвердили наши предположения о внутримолекулярном характере перегруппировки. После 2-х часового нагревания компонентов при 90-95 °С, разбавления водой, экстрагирования эфиром и обработки эфирного раствора сернокислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина в обоих случаях были выделены 2,4-динитрофенилгидразоны альдегидов, образовавшихся в результате перегруппировки с выходами 41 и 33% соответственно, охарактеризованные данными ЯМР  $^1\text{H}$ , идентичные с полученными А.Т.Бабаян с сопр.



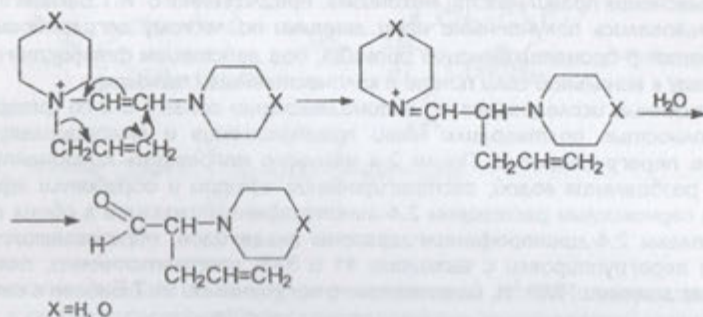
Дальнейшее подтверждение наших взглядов мы получили при изучении взаимодействия солей I и II и их аналогов III-V с металлическим натрием в абс. ацетонитриле, диоксане и ДМСО при 60-80 °С. Во всех случаях были получены продукты перегруппировки, выделенные с выходами 45-65%.



Данные, свидетельствующие в пользу внутримолекулярного характера реакции перегруппировки-расщепления, были получены и при изучении взаимодействия эквимольных количеств соли IV и едкого натра в метанолю-водном растворе при комнатной температуре.

Определением ионного галоида в растворе установлено, что дегидробромирование происходит на 78%. Выход продукта перегруппировки – 3,3-диметилпентен-4-оля, составил 79%. Приведенные цифры однозначно свидетельствуют об образовании продукта перегруппировки без внешнего воздействия.

Нами получены также экспериментальные данные в пользу протекания сигматропной перегруппировки в аллилморфолиновых (пиперидиновых) солях с β-морфолино(пиперидино) винильной группой.



## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что триалкил- и диалкилфениламмониевые соли не вступают в реакции присоединения с трифенилфосфином, фосфонит-, фосфинит-анионами и анионом малоновой кислоты. В случае анилиновых производных основным направлением реакции является замещение у атома азота.
2. Найдено, что винил- пиридиниевые, -3,5-дибромпиридиниевые и -пиколиновые соли реагируют с трифенилфосфином по схеме нуклеофильного присоединения с образованием после дальнейших трансформаций 1,2-бис(трифенилфосфонийбромидо)этана.
3. Установлено, что в случае винил(3,5-дибром)пиридиниевой соли промежуточно образующийся в результате атаки фосфина пиридилий илид частично подвергается переанионизации во 2-положение кольца с дальнейшим протеканием стивенсовской перегруппировки с участием винильной группы в качестве принимающей.
4. Механизм взаимодействия трифенилфосфина с винилпиридиниевыми солями по схеме нуклеофильного присоединения с промежуточным образованием илида подтвержден образованием при проведении реакции в смеси ацетонитрила с водным раствором бромистоводородной кислоты 3-(пиридилийбромидо)пропионовой кислоты.
5. Установлено, что взаимодействие винилпиридиний бромида с пиридином в кипящем ацетонитриле приводит к 3-(пиридилийбромидо)акриловой кислоте, получающейся в результате либо присоединения пиридина в β-положение винильной группы, либо образования С-бетаина с положительным ониевым центром.
6. Разработаны способы получения винилпиридиниевых солей взаимодействием пиридинов с 2,3-дигалопропионовыми кислотами в кипящем ацетонитриле. Найдено, что при взаимодействии пиколина с 2,3-дибромпропионой кислотой вместо винилпиколинийбромида образуется 3-(пиколинийбромидо)акриловая кислота в результате дегидробромирования 2,3-дибромпропионой кислоты и последующего реагирования с пиколином. Тот же ход взаимодействия наблюдается и в случае пиридина – в небольшой степени (~10%), при кипячении в ацетонитриле и в значительной (~37%) при комнатной температуре.
7. Получены экспериментальные данные в пользу того, что реакция перегруппировки-расщепления алкилаллилвиниламмониевых солей, промежуточно образующихся в процессе реакции из 2-бромэтильных предшественников, носит чисто внутримолекулярный характер.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях

1. Хачикян Р.Д.ж., Давтян С.А., Товмасын Р.В., Инджикян М.Г. Взаимодействие трифенилфосфина с винилпиридиниевыми солями. // Хим.ж.Арм., 2006, т. 59, N 4, с.118-124.
2. Хачикян Р.Д.ж., Давтян С.А., Инджикян М.Г. Взаимодействие триметилдиметилфенил-β-бромэтиламмоний бромидов с Р-нуклеофилами. // Хим.ж. Арм., 2006, т. 59, N 4, с.110-117.
3. Хачикян Р.Д.ж., Давтян С.А., Инджикян М.Г. Взаимодействие морфолина с 1,2-дихлорэтиленом. // Хим. ж. Арм., 2006, т. 59, N 1, с. 93-94.

4. Хачикян Р.Дж., Давтян С.А., Инджикян М.Г. Взаимодействие морфолина с 1,2-дихлорэтиленом. // Международная конференция "Ениколоповские чтения". Тез. докл., Ереван, 2006, с. 82-84.
5. Хачикян Р.Дж., Давтян С.А., Товмасын Н.В., Инджикян М.Г. Взаимодействие 3-(пиридинийбромидо)метакриловой кислоты с трифенилфосфином и некоторые превращения 3-(трифенилфосфонийбромидо)- $\alpha$ -метилпропионовой кислоты. // Хим.ж.Арм., 2007, т. 60, N 1, с. 86-94.
6. Давтян С.А. К вопросу о равновесии между гидробромидом трифенилфосфина и бромистым водородом. // Хим.ж.Арм., 2007, т. 60, N 1, с. 152-154.
7. Григорян Дж.В., Давтян С.А., Гюльназарян А.Х. К выяснению механизма перегруппировки-расщепления винилаллиламмониевых солей. // Хим.ж.Арм., 2007, т. 60, N 2, с. 471-478.

## Դավթյան Սերգեյ Լևոնի

«Չիազեցած ամոնիումային աղերի փոխազդեցությունը ֆոսֆորային նուկլեոֆիլների հետ»

## Անփութագիր

Հաստատվել է, որ տրիֆենիլֆոսֆինի, ֆոսֆոնիտ-, ֆոսֆինիտ- և մալոնաթթվի անիոնների հետ տրիալկիլ- և դիալկիլֆենիլֆոսֆոնիումային աղերը միացման ռեակցիա չեն տալիս: Անիլինային ածանցյալների դեպքում ռեակցիայի հիմնական ուղղությունը ազոտի ատոմի մոտ տեղակայումն է:

Գտնվել է, որ վինիլ- պիրիդինիումային, -3,5-դիբրոմպիրիդինիումային և -պիկոլինիումային աղերը տրիֆենիլֆոսֆինի հետ ռեակցում են ըստ նուկլեոֆիլ միացման սխեմայի, որը հանդես է գալիս (տրիֆենիլֆոսֆոնիումբրոմիդ) էթանի առաջացմանը:

Պարզվել է, որ վինիլ(3,5-դիբրոմ)պիրիդինիումային աղերի դեպքում ֆոսֆինի հարձակման հետևանքով զոյացած միջանկյալ պիրիդինիլիլիդի մասնակիորեն վերահանիոնացման արգասիքը ենթարկվում է ստիվենայան վերախմբավորման օդակի 2-րդ դիրքում:

Տրիֆենիլֆոսֆինի և վինիլպիրիդինիումային աղերի փոխազդեցության մեխանիզմը նուկլեոֆիլ միացման սխեմայով միջանկյալ իլիդի առաջացմամբ հաստատվել է ագետոնիտրիլի և բրոմջրածնական թթվի ջրային լուծույթի խառնուրդում ռեակցիան իրականացնելու դեպքում 3-(պիրիդինիումբրոմիդ)պրոպիոնաթթվի առաջացմամբ:

Հաստատվել է, որ ագետոնիտրիլում վինիլպիրիդինիումբրոմիդի և պիրիդինի փոխազդեցության արդյունքում ստացված 3-(պիրիդինիումբրոմիդ)ակրիլաթթվի առաջացումն իրականանում է կամ վինիլային խմբի  $\beta$ -դիրքում պիրիդինի միացմամբ, կամ դրական օնիումային կենտրոն ունեցող C-բետաինի առաջացմամբ:

Պիրիդինի և 2,3-դիհալոպրոպիոնաթթուների փոխազդեցության հիման վրա մշակվել են վինիլպիրիդինիումային աղերի ստացման եղանակներ: Գտնվել է, որ պիկոլինի և 2,3-դիբրոմպրոպիոնաթթվի փոխազդեցության ժամանակ վինիլպիկոլինիում բրոմիդի փոխարեն գոյանում է 3-(պիկոլինիումբրոմիդ)ակրիլաթթու, որը ներառում է 2,3-դիբրոմպրոպիոնաթթվի դեհիդրոբրոմացման և պիկոլինի հետ ստացված արգասիքի փոխազդման փուլեր: Նույն պատկերը նկատվել է նաև պիրիդինի դեպքում (~10%), ագետոնիտրիլում եռացնելու ժամանակ և զգալի չափով (~37%) սենյակային ջերմաստիճանում:

Պարզվել է, որ 2-բրոմէթիլ խումբ պարունակող աղերից զոյացած միջանկյալ ալկիլալիլ(վինիլ)ամոնիումային աղերի վերախմբավորման-ճեղքման ռեակցիան ունի ներմուկելույան բնույթ:



