

**ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ АДДУКТОВ  
ТРИФЕНИЛПРОП-1-ЕНИЛФОСФОНИЙ БРОМИДА  
С СН-КИСЛОТАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БИНУКЛЕОФИЛОВ**

**М. Ж. ОВАКИМЯН, Г. Ц. ГАСПАРЯН и М. Р. ГРИГОРЯН**

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

Поступило 8 IV 2014

Осуществлено нуклеофильное присоединение ацетилацетона и ацетоуксусного эфира к трифенилпроп-1-енилфосфоний бромиду. Установлено, что аддукт с ацетилацетоном под действием как незамещенного гидразина, так и его N-фенил- и N-бензильных производных подвергается гетероциклизации с образованием соответствующих трифенилфосфониевых солей, содержащих в  $\beta$ -положении бокового радикала 3,5-диметилпиразольное кольцо. Гетероциклизацией того же аддукта под действием гидроксилamina получена сходно построенная фосфониевая соль, содержащая в боковом радикале 3,5-диметилизоксазольное кольцо.

На основе вышеупомянутых четвертичных фосфониевых солей дефенилированием под действием *трет*-бутилата калия в ТГФ разработана удобная методика синтеза соответствующих дифенилфосфорильных соединений, представляющих потенциальный практический интерес.

Библ. ссылок 10.

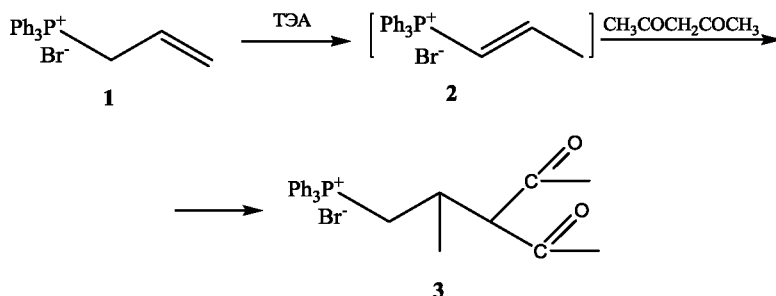
К числу наиболее активных электрофильных реагентов в реакциях нуклеофильного присоединения наряду с классическими реагентами, как, например, акрилонитрил, акриловый эфир и др., относятся  $\alpha,\beta$ -непредельные трифенилфосфониевые соли, в том числе трифенилфосфониевые соли, содержащие бута-1,3-диеновую систему связей [1-3].

Недавно нами сообщалось о синтезе на базе доступного алилтрифенилфосфоний бромиды 2-О-, N- и S-функционально замещенных пропилтрифенилфосфониевых солей, являющихся удобными прекурсорами для получения сходно построенных дифенилфосфорильных соединений,

представляющих несомненный потенциальный интерес как с практической, так и теоретической точек зрения [4, 5].

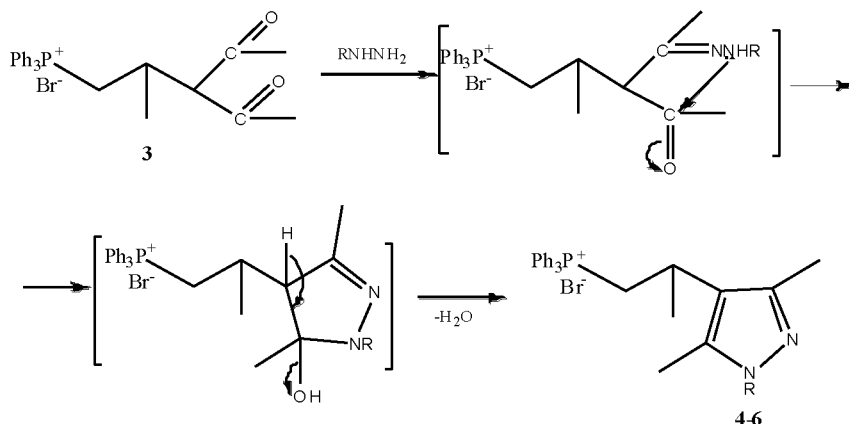
В продолжение этих исследований взаимодействием аллилтрифенилфосфоний бромид (1) с ацетилацетоном в условиях кипячения в ацетонитриле в присутствии триэтиламина был получен с высоким выходом продукт присоединения СН-кислоты к трифенилпропенилфосфониюму интермедиату 2, аддукт 3, по схеме 1.

Схема 1



Полученная фосфониевая соль 3 с целью гетероциклизации была вовлечена в реакции с незамещенным гидразином и его фенильным и бензильным производными. Во всех случаях получены продукты гетероциклизации – четвертичные фосфониевые соли 4-6 с 3,5-диметилпиразольным заместителем в β-положении бокового радикала. Реакция представляется протекающей по схеме 2, включающей в себя, по всей вероятности, на первой стадии образование гидразоновых интермедиатов.

Схема 2

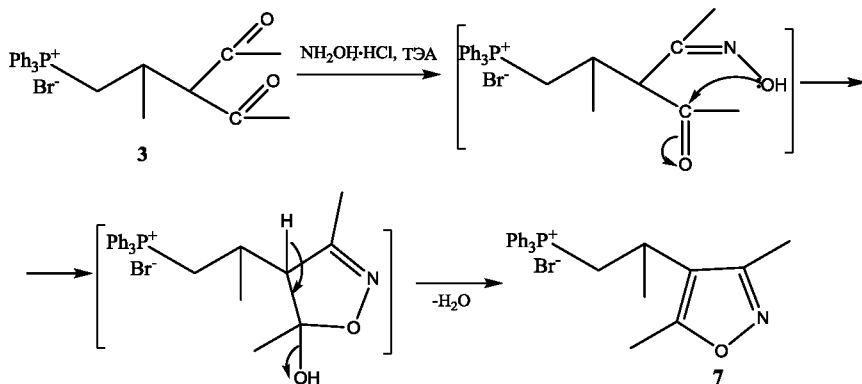


R = H (4); R = Ph (5); R = CH<sub>2</sub>Ph (6)

Как показали дальнейшие исследования, сходно протекает реакция фосфониевой соли 3 с гидроксиламином, приводя к образованию фос-

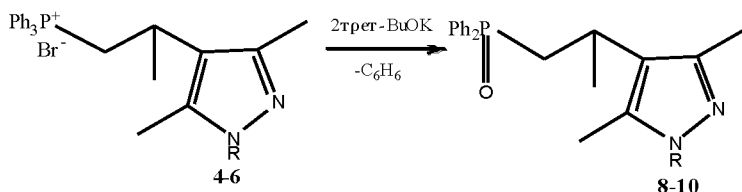
фониевой соли **7** с 3,5-диметилизоксазольным заместителем в  $\beta$ -положении бокового радикала по схеме 3.

Схема 3

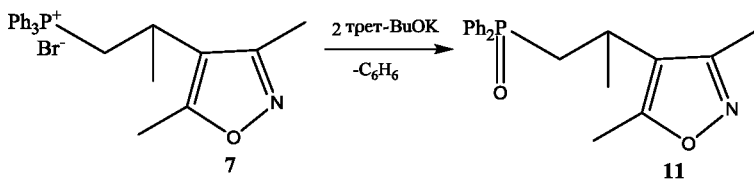


Полученные фосфониевые соли **4-7** по ранее разработанной методике [4, 5] были переведены действием двумольного количества *трет*-бутилата калия в ТГФ при  $-5-10^\circ\text{C}$  в соответствующие дифенилфосфорильные соединения **8-11** с высокими выходами (схема 4).

Схема 4

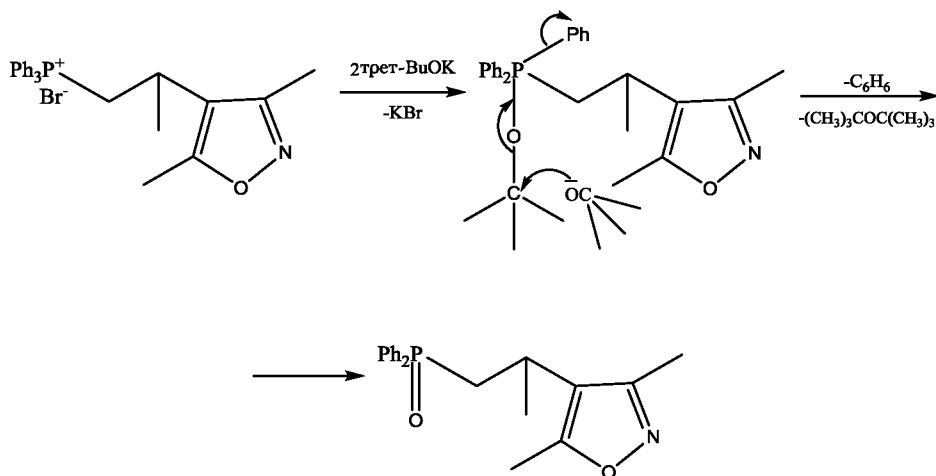


R = H (**8**); R = Ph (**9**); R = CH<sub>2</sub>Ph (**10**)



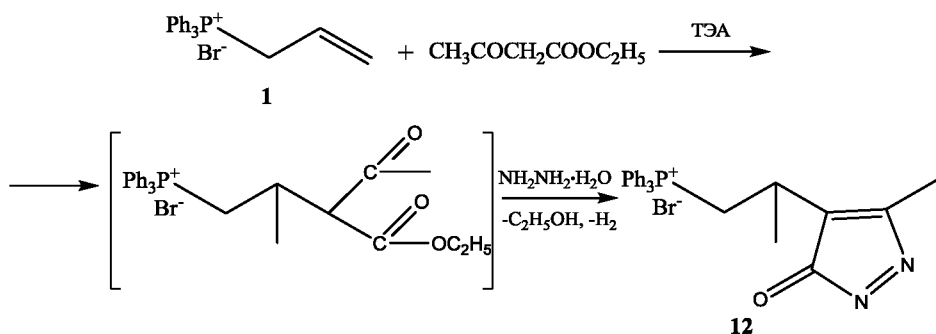
Следует отметить, что, насколько нам известно, до наших исследований в литературе нет ни одного примера проведения щелочного гидролиза четвертичной фосфониевой соли, сопровождающегося анионизацией одной из более анионоподвижной группы, под действием *трет*-бутилата калия [6, 7]. По всей вероятности, реакция протекает по нижеследующей схеме, аналогичной тримолекулярной реакции классического щелочного гидролиза четвертичных фосфониевых солей [8, 9] (схема 5).

Схема 5



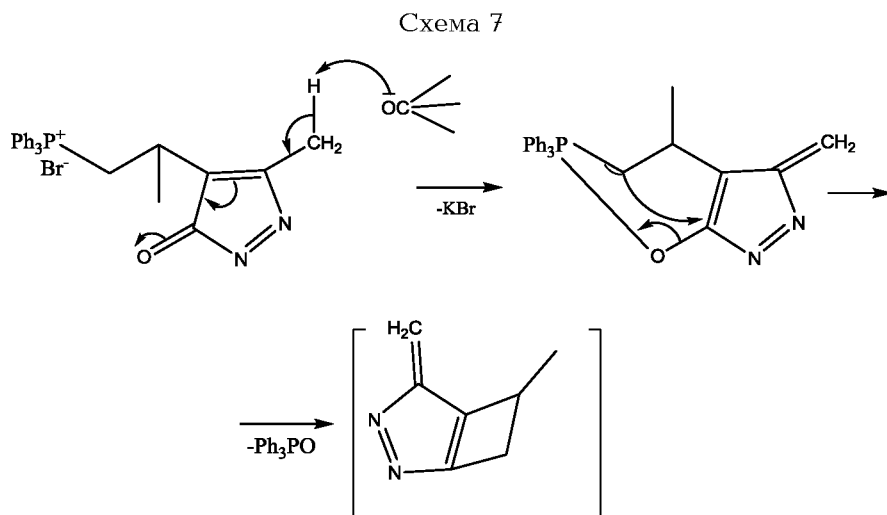
Нами осуществлена также реакция фосфониевой соли **1** с ацетоуксусным эфиром в присутствии триэтиламина, и без выделения образовавшийся аддукт был вовлечен в реакцию с водным раствором гидразина. В результате проведенной реакции была получена фосфониевая соль **12** с выходом более 64% (схема 6).

Схема 6



Неожиданная картина наблюдалась нами при попытке перевода соли **12**, аналогично вышеприведенным солям **4-7**, в соответствующее дифенилфосфорильное соединение. Так, в результате реакции соли **12** с двумольным количеством *трет*-бутилата калия удалось выделить в качестве основного продукта трифенилфосфиноксид с высоким выходом. Теоретически образование последнего в результате щелочного гидролиза соли **12** с анионизацией бокового радикала нам кажется маловероятным. Остается предположить, что первоначально происходит отрыв протона от метильного заместителя гетероцикла, затем имеет место перенос отрицательного заряда на карбонильный кислород, сопровождающийся замыканием в 6-членный оксафосфолан, распадающийся в усло-

виях реакции на трифенилфосфиноксид и бициклическое соединение, которое нами не было выделено (схема 7).



Таким образом, в результате проведенных исследований нами разработаны методики получения трифенилфосфониевых солей и дифенилфосфорильных соединений, содержащих в молекуле 3,5-диметилпиразольное и 3,5-диметилизоксазольное кольца. Полученные соединения могут представлять потенциальный практический интерес из-за наличия в молекуле двух фармакоформных группировок – фосфорного заместителя и пиразольного кольца.

### Экспериментальная часть

Аллилтрифенилфосфоний бромид (**1**) синтезирован по известной методике [10]. Все реакции проводили в 50 мл трехтубусной колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и газопроводящей трубкой. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{31}\text{P}$  регистрировали на спектрометре "Varian Mercury-300" (300.077 МГц для протонов, 121.47 МГц  $^{31}\text{P}$ ) при 303 К, используя в качестве растворителя  $\text{DMSO-d}_6/\text{CCl}_4$  1/3. Химические сдвиги  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$  приведены относительно ТМС и 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в качестве внутреннего стандарта, соответственно.

**(3-Ацетил-2-метил-4-оксопентил)трифенилфосфоний бромид (3).** К раствору 4 г (10.4 ммоль) соли **1** в 70 мл ацетонитрила прикапали 1.05 г (10.4 ммоль) триэтиламина и 1.04 г (10.4 ммоль) ацетилацетона. Реакционную смесь кипятили в течение 14 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток промыли бензолом, абс. эфиром и перекристаллизовали из смеси эфир-метилен хлористый. Получили 4 г (78.8%) соли **3**. Найдено, %: Вг 16.71; Р 6.13.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrO}_2\text{P}$ . Вычислено, %: Вг 16.56; Р 6.42. Спектр ЯМР

$^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., Гц): 0.72 (д, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $J = 7.0$ ); 2.2 (с, 3H,  $\text{C(O)CH}_3$ ); 2.22 (с, 3H,  $\text{C(O)CH}_3$ ); 2.48-2.62 (м, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ); 3.68 (ddd, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.3$ ,  $J_2 = 13.3$ ,  $J_3 = 5.9$ ); 3.92 (ddd, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.3$ ,  $J_2 = 11.6$ ,  $J_3 = 5.9$ ); 4.59 (д, 1H,  $\text{CH(C(O)CH}_3)_2$ ); 7.69-7.8 (м, 6H,  $\text{P}^+\text{Ph}_3$ ); 7.82-8.0 (м, 9H,  $\text{P}^+\text{Ph}_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  28.32 (с).

**[2-(3,5-Диметил-1Н-пиразол-4-ил)пропил]трифенилфосфоний бромид (4).** Смесь 1 г (2.1 ммоль) соли **3** и 1.7 г (3.1 ммоль) 60% водного гидразина в 15 мл ацетонитрила кипятили в течение 20 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток экстрагировали водным раствором карбоната натрия и хлороформом. Хлороформный экстракт высушили над  $\text{MgSO}_4$ , удалили в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс. эфиром и перекристаллизовали из смеси этилацетат-метилен хлористый. Получили 0.65 г (64.6%) соли **4** с т.пл. 157-159°C. Найдено, %: Br 16.47; P 6.73.  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrN}_2\text{P}$ . Вычислено, %: Br 16.70; P 6.47. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., Гц): 1.34 (дд, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $J_1 = 5.9$ ,  $J_2 = 3.4$ ); 1.78 (с, 6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C-NH}$ ); 3.18-3.27 (м, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ); 3.82 (дт, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.4$ ,  $J_2 = 10.8$ ); 4.38 (ddd, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.4$ ,  $J_2 = 13.7$ ,  $J_3 = 3.6$ ); 7.6-7.83 (м, 16H, NH,  $\text{P}^+\text{Ph}_3$ ); Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  27.91 (с).

**[2-(3,5-Диметил-1-фенил-1Н-пиразол-4-ил)пропил]трифенилфосфоний бромид (5).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.1 ммоль) соли **3** и 0.23 г (2.1 ммоль) фенилгидразина получили 0.7 г (60.1%) соли **5**. Найдено, %: Br 14.63; P 5.28.  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{BrN}_2\text{P}$ . Вычислено, %: Br 14.41; P 5.59. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., Гц): 1.42 (дд, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $J_1 = 6.0$ ,  $J_2 = 3.1$ ); 1.89 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-NC}_6\text{H}_5$ ); 1.92 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ); 3.25-3.36 (м, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ); 3.91 (дт, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.6$ ,  $J_2 = 10.9$ ); 4.48 (ddd, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.6$ ,  $J_2 = 13.6$ ,  $J_3 = 3.7$ ); 6.62-6.74 (м, 2H, H-3,5,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ); 6.98-7.12 (м, 3H, H-2,4,6,  $\text{NC}_6\text{H}_5$ ); 7.62-7.92 (м, 15H,  $\text{P}^+\text{Ph}_3$ ); Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  27.76 (с).

**[2-(1-Бензил-3,5-диметил-1-Н-пиразол-4-ил)пропил]трифенилфосфоний бромид (6).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.1 ммоль) соли **3** и 0.26 г (2.1 ммоль) бензилгидразина получили 0.75 г (62.7%) соли **6**. Найдено, %: Br 14.39; P 5.15.  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{BrN}_2\text{P}$ . Вычислено, %: Br 14.06; P 5.45. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., Гц): 1.31 (дд, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $J_1 = 6.1$ ,  $J_2 = 3.2$ ); 1.68 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ); 1.8 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ); 3.05-3.12 (м, 1H,  $\text{CHCH}_3$ ); 3.87 (ddd, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.5$ ,  $J_2 = 11.6$ ,  $J_3 = 6.2$ ); 4.28 (ddd, 1H,  $\text{P}^+\text{CH}_2$ ,  $J_1 = 15.5$ ,  $J_2 = 13.4$ ,  $J_3 = 5.8$ ); 4.92 (д, 1H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 13.5$ ); 5.05 (д, 1H,  $\text{NCH}_2$ ,  $J = 13.5$ ); 7.05-7.13 (м, 2H, H-3,5,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ); 7.21-7.33 (м, 3H, H-2,4,6,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ); 7.6-7.84 (м, 15H,  $\text{P}^+\text{Ph}_3$ ); Спектр ЯМР  $^{31}\text{P}$ :  $\delta$  28.16 (с).

**[2-(3,5-Диметилпиксозол-4-ил)пропил]трифенилфосфоний бромид (7).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.1 ммоль) соли **3**, 0.15 г (2.1 ммоль) гидроксилламин гидрохлорида и 0.21 г (2.1 ммоль) триэтиламина получили 0.63 г (62.5%) соли **7**. Найдено, %: Br 16.44; P 6.22.  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{BrNOP}$ . Вычислено, %: Br 16.67; P 6.46. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\delta$ , м.д., Гц): 1.32 (дд, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ,  $J_1 = 5.9$ ,  $J_2 = 3.2$ ); 1.97 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-CN}$ ); 2.0 (с, 3H,

CH<sub>3</sub>-C-O); 3.07-3.18 (м, 1Н, СНСН<sub>3</sub>); 3.92 (дт, 1Н, Р<sup>+</sup>СН<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 15.4, J<sub>2</sub> = 10.8); 4.58 (ddd, 1Н, Р<sup>+</sup>СН<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 15.4, J<sub>2</sub> = 13.4, J<sub>3</sub> = 3.8); 7.64-7.96 (м, 15Н, Р<sup>+</sup>Ph<sub>3</sub>); Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ 27.73 (с).

**[4-(1-Дифенилфосфорил)пропан-2-ил]-3,5-диметил-1Н-пиразол (8).** К суспензии 1 г (2.1 ммоль) соли 4 в 15 мл абс. ТГФ в токе сухого аргона при температуре -5-10°C добавили 0.47 г (4.2 ммоль) *трет*-бутилата калия. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 5 ч. Температуру реакционной смеси довели до комнатной, растворитель отфильтровали, остаток дважды экстрагировали абс.ТГФ. Из объединенных тетрагидрофурановых вытяжек удалили растворитель и высушили в вакууме. Получили 0.5 г (70.4%) фосфиноксида 8. Найдено, %: С 70.83; Н 6.44; Р 8.86. С<sub>20</sub>Н<sub>23</sub>Н<sub>2</sub>ОР. Вычислено, %: С 71.01; Н 6.80; Р 9.17. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д., Гц): 1.29 (д, 3Н, СНСН<sub>3</sub>, J = 6.9); 2.01 (с, 6Н, СН<sub>3</sub>-C=N, СН<sub>3</sub>С-NН); 2.42-2.59 (м 2Н, РСН<sub>2</sub>); 3.0-3.18 (м, 1Н, СНСН<sub>3</sub>); 7.37-7.78 (м, 11Н, НН, РPh<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ 33.0 (с).

**[4-(1-Дифенилфосфорил)пропан-2-ил]-3,5-диметил-1-фенил-1Н-пиразол (9).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (1.8 ммоль) соли 5 и 0.4 г (3.6 ммоль) *трет*-бутилата калия получили 0.58 г (77.8%) фосфиноксида 9. Найдено, %: С 75.67; Н 6.31; Р 7.18. С<sub>26</sub>Н<sub>27</sub>Н<sub>2</sub>ОР. Вычислено, %: С 75.36; Н 6.52; Р 7.49. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д., Гц): 1.38 (д, 3Н, СНСН<sub>3</sub>, J = 7.0); 2.09 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>С-NPh); 2.13 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>-C=N); 2.51 (ddd, 1Н, РСН<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 15.0, J<sub>2</sub> = 10.3, J<sub>3</sub> = 5.4); 2.72 (ddd, 1Н, РСН<sub>2</sub>, J<sub>1</sub> = 15.0, J<sub>2</sub> = 11.5, J<sub>3</sub> = 7.2); 3.2-3.36 (м, 1Н, СНСН<sub>3</sub>); 7.18-7.31 (м, 5Н, NPh); 7.41-7.70 (м, 10Н, РPh<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ 32.54 (с).

**1-Бензил-4-[1-(дифенилфосфорил)пропан-2-ил]-3,5-диметил-1Н-пиразол (10).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (1.76 ммоль) соли 6 и 0.4 г (3.6 ммоль) *трет*-бутилата калия получили 0.57 г (75.7%) фосфиноксида 10. Найдено, %: С 75.38; Н 7.09; Р 7.52. С<sub>27</sub>Н<sub>29</sub>Н<sub>2</sub>ОР. Вычислено, %: С 75.70; Н 6.78; Р 7.26. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д., Гц): 1.30 (д, 3Н, СНСН<sub>3</sub>, J = 6.9); 1.9 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>С-NСН<sub>2</sub>Ph); 2.11 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>-C=N); 2.43-2.62 (м, 2Н, РСН<sub>2</sub>); 3.08-3.20 (м, 1Н, СНСН<sub>3</sub>); 4.95 (с, 2Н, СН<sub>2</sub>Ph); 7.04-7.22 (м, 5Н, NPh); 7.4-7.78 (м, 10Н, РPh<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ 32.80 (с).

**4-[1-(Дифенилфосфорил)пропан-2-ил]-3,5-диметилзоксазол (11).** Опыт проводили аналогично предыдущему. Из 1 г (2.1 ммоль) соли 7 и 0.47 г (4.2 ммоль) *трет*-бутилата калия получили 0.44 г (61.8%) фосфиноксида 11. Найдено, %: С 70.35; Н 6.73; Р 9.48. С<sub>20</sub>Н<sub>22</sub>НО<sub>2</sub>Р. Вычислено, %: С 70.79; Н 6.49; Р 9.14. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (δ, м.д., Гц): 1.30 (д, 3Н, СНСН<sub>3</sub>, J = 7.0); 2.07 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>-C=N); 2.12 (с, 3Н, СН<sub>3</sub>-C-O); 2.48-2.65 (м, 2Н, РСН<sub>2</sub>); 3.02-3.15 (м, 1Н, СНСН<sub>3</sub>); 7.32-7.80 (м, 10Н, РPh<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P: δ 32.21 (с).

**[2-(5-Метил-3-оксо-3Н-пиразол-4-ил)пропил]трифенилфосфоний бромид (12).** К раствору 1 г (2.6 ммоль) соли 1 в 20 мл ацетонитрила прикапали 0.26 г (2.6 ммоль) триэтиламина и 0.34 г (2.6 ммоль) ацетоуксусного эфи-

ра. Реакционную смесь кипятили в течение 14 ч, затем добавили 0.16 г (3.9 ммоль) 60% водного гидразина и продолжили кипячение в течение 20 ч. Растворитель удалили в вакууме, остаток экстрагировали водным раствором карбоната натрия и хлороформом. Хлороформный экстракт высушили над  $MgSO_4$ , удалили в вакууме. Остаток промыли бензолом, абс.эфиром и перекристаллизовали из смеси этилацетат-хлороформ. Получили 0.8 г (64.2%) соли **12** с т.пл. 220-222°C. Найдено, %: С 62.34; Н 5.28; Вг 16.97; Р 6.12.  $C_{25}H_{24}BrN_2OP$ . Вычислено, %: С 62.63; Н 5.01; Вг 16.70; Р 6.47. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $\delta$ , м.д.,  $\Gamma y$ ): 1.34 (дд, 3H,  $CH_3$ ,  $J_1=6.9$ ,  $J_2=2.1$ ); 1.68 (с, 3H,  $CH_3-C=N$ ); 3.07 (дкт, 1H,  $CHCH_3$ ,  $J_1=11.8$ ,  $J_2=6.9$ ,  $J_3=6.8$ ); 3.95 (дд, 2H,  $P^+CH_2$ ,  $J_1=13.0$ ,  $J_2=6.8$ ); 7.63-7.84 (м, 15H,  $P^+Ph_3$ ); Спектр ЯМР  $^{13}C$  ( $\delta_c$ , м.д.,  $\Gamma y$ ): 9.295 (с,  $CH_3C=C$ ); 23.14 (д,  $CHCH_3$ ,  $J=14.9$ ); 23.76 (д,  $CHCH_3$ ,  $J=4.5$ ); 26.63 (д,  $P^+CH_2$ ,  $J=48.2$ ); 101.96 (д,  $O=C-C=CCH_3$ ,  $J=4.2$ ); 118.56 (д,  $3 \times 1-C_{Ph}$ ,  $J=85.3$ ); 129.48 (д,  $3 \times 3-5-C_{Ph}$ ,  $J=12.6$ ); 133.16 (д,  $3 \times 2-6-C_{Ph}$ ,  $J=10.1$ ); 134.02 (д,  $3 \times 4-C_{Ph}$ ,  $J=2.9$ ); 135.493 (с,  $O=C-C=CCH_3$ ); 158.781 (с,  $O=C-C=CCH_3$ ). Спектр ЯМР  $^{31}P$ :  $\delta$  27.8 (с).

**Щелочной гидролиз соли 12.** К суспензии 1 г (2.1 ммоль) соли **12** в 15 мл абс. ТГФ в токе сухого аргона при температуре -5-10°C добавили 0.48 г (4.2 ммоль) трет-бутилата калия. Реакционную смесь перемешивали при той же температуре в течение 5 ч. Температуру реакционной смеси довели до комнатной, растворитель отфильтровали, остаток дважды экстрагировали абс.ТГФ. Из объединенных тетрагидрофурановых вытяжек удалили растворитель, остаток перекристаллизовали из смеси гексан-бензол. Получили 0.46 г (80.9%) трифенилфосфиноксида с т.пл. 155-156°C, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

## ՏՐԻՖԵՆԻԼՊՐՈՊ-1-ԵՆԵԼՖՈՍՖՈՆՆԻՈՒՄ ԲՐՈՄԻՂԻ ԵՎ ՇՈ Թ-ԹՈՒՆՆԵՐԻ ԱՐՈՒԿՏՆԵՐԻ ՆԵՏԵՐՈՑԻՎԼԱՅՈՒՄԸ ԲԻՆՈՒՎԼԵՆՖԻՆՆԵՐԻ ԱՉՂԵՅՈՒԹՅԱՄԲ

Մ. Ժ. ՆՎԱԿԻՄՅԱՆ, Գ. Ծ. ԳԱՄՊԱՐՅԱՆ և Մ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Իրականացվել է ացետիլացետոնի և ացետոքացախաթթվական էթիլ էսթերի նուսկոֆիլ միացումը տրիֆենիլպրոպ-1-ենիլֆոսֆոնիում բրոմիդին: Հաստատվել է, որ ացետիլացետոնից ստացված ազուլար ինչպես չտեղակայված հիդրազինի, այնպես էլ նրա N-ֆենիլ- և N-բենզիլային անալոգների ազդեցությամբ ենթարկվում են հետերոցիկլացման, ստացվածքով համապատասխան տրիֆենիլֆոսֆոնիումային աղեր, որոնք կողմնային շղթայի Բ-դիրքում պարունակում են 3,5-դիմեթիլպիրազոլային օղակ: Նույն ազուլարի հետերոցիկլացումից հիդրօքսիլամինի ազդեցությամբ ստացվել է համապատասխան կառուցվածքով ֆոսֆոնիումային աղ, որը կողմնային շղթայում պարունակում է 3,5-դիմեթիլպիրազոլային օղակ:

Վերը նշված չորրորդային ֆոսֆոնիումային աղերի ղեֆենիլացումից կալիումի տրես-բուտիլատի ազդեցությամբ տետրահիդրոֆուրանում մշակվել է հարմարավետ եղանակ համապատասխան դիֆենիլֆոսֆորիլ միացությունների ստացման համար, որոնք ներկայացնում են պոտենցիալ գործնական հետաքրքրություն:



# HETEROCYCLIZATION OF ADDUCTS OF TRIPHENYLPROP-1-ENYLPHOSPHONIUM BROMIDE WITH C-H ACIDS UNDER THE ACTION BINUCLEOPHILES

M. Zh. OVAKIMYAN, G. Ts. GASPARYAN and M. R. GRIGORYAN

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

The nucleophilic addition of acetylacetone and ethylacetoacetate to triphenylprop-1-enylphosphonium bromide is realized. It has been established that obtained from acetylacetone adduct is undergoing heterocyclization under the action of unsubstituted hydrazine as well as of its N-phenyl- and N-benzyl derivatives with formation of appropriate triphenylphosphonium salts containing in  $\beta$ -position of the side chain radical 3,5-dimethylpyrazole ring. By heterocyclization of the same adduct under the action of hydroxylamine the analogously built phosphonium salt was obtained. It contained 3,5-dimethylisoxazole ring in the side chain radical.

Based on the above-mentioned quaternary phosphonium salts by dephenylation under the action of potassium tert-butyrate in THF a suitable method for the synthesis of appropriate diphenylphosphorylic compounds that are of potential interest, has been elaborated.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Несмеянов Н.А., Микულიшина В.В., Харитонов В.Г., Петровский П.В., Реутов О.А. // Изв. АН СССР, сер.хим., 1989, №5, с. 1182.
- [2] McIntosh John M., Goodbrand M.B. // Synthesis, 1974, №12, p. 862.
- [3] Brophy J.J., Freeman K.L., Gallagher M.I. // J. Chem.Soc. (C), 1968, p. 2761.
- [4] Григорян М.Р. // ЖОХ, 2014, т. 84, вып.3, с. 443.
- [5] Овакимян М.Ж., Гаспарян Г.Ц., Григорян М.Р. // Хим.ж.Армении, 2014, т. 67, №1, с. 59.
- [6] Watanabe M., Morais G.R., Mataka S., Ideta K., Thiemann T. // Z.Naturforsch B, 2005, v. 60, p. 909.
- [7] Cristau H.J., Grenier J., Torreilles E. // Phosphorus and Sulfur, 1994, v. 89, p. 163.
- [8] Hoffman H. // Ann.Chem., 1960, v. 63, p. 1.
- [9] McEwen W.E., Axelrad G., Zanger M., Van der Werf C. // J. Am.Chem.Soc., 1965, v. 87, p. 3948.
- [10] Patricia Tarpey Keough, Martin Grayson // J.Org.Chem., 1964, v. 29, №3, p. 631.