

ТБАБ и 2,4 г (0,043 моля) едкого кали в виде 50% водного раствора в токе аргона в течение часа пропускают ацетилен. Органический слой отделяют, растворитель отгоняют, оставшиеся белые кристаллы промывают этиловым спиртом и сушат в вакууме. Получают 8,24 г (96%) 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с т. пл. 144° [3]. Найдено %: С 78,01; Н 5,76; Р 15,21. $C_{26}H_{24}P_2$. Вычислено %: С 78,39; Н 6,03; Р 15,58. Спектр ПМР, δ , м. д.: 2,9 т. (4Н, $JH=4,0$ Гц), 7,30 уш (20 Н, C_6H_5).

1,2-бис(Дифенилфосиноксида)этан. Через интенсивно перемешиваемую смесь 2 г (0,0099 моля) дифенилфосфиноксида, 0,55 г (0,0099 моля) едкого кали, 1 мл воды и 15 мл ДМСО в токе аргона в течение часа пропускают ацетилен при 40°. К смеси прибавляют 20 мл воды, вылавшие кристаллы отделяют, сушат в вакууме. Получают 2 г (93%) 1,2-бис(дифенилфосфиноксида)этана с т. пл. 269°, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 582.
2. Хачатрян Р. А., Лулукян Р. К., Овсепян С. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 6, с. 369.
3. Organic Phosphorus Compounds/Ed. by Kosolapoff G. M., Maler Z. 1972, vol. 1, chap. 1.
4. Organic Phosphorus Compounds/Ed. by Kosolapoff G. M., Maler Z. 1972, vol. 3, chap. 6.

Р. А. ХАЧАТРЯН,
С. В. САЯДЯН,
Н. Ю. ГРИГОРЯН,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван Поступило 27 II 1986

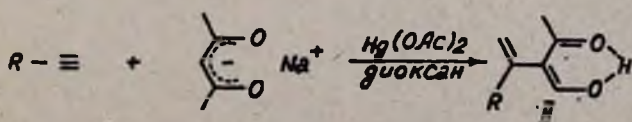
Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 259—260 (1986 г.)

УДК 546.492+547.3+547.442.3

ВИНИЛИРОВАНИЕ АЦЕТИЛАЦЕТОНА ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЦЕТИЛЕНАМИ В ПРИСУТСТВИИ АЦЕТАТА РТУТИ

Известно, что при взаимодействии СН-кислот с фенилацетиленом в присутствии каталитической системы ($HgSO_4 + H_2SO_4$), вместо ожидаемых продуктов винилирования образуются продукты изомеризации двойной связи [1].

Нами показано, что натрийацетилацетон региоспецифично винилируется терминальными ацетиленами (фенилацетилен, 2-пропин-1-ол ацетат) в присутствии ацетата ртути при 20—25°. Демеркурирование образующихся при этом промежуточных ртутьорганических соединений боргидридом натрия с высокими выходами приводит к винилированным 1,3-дикетонам (II).



3-(1'-Фенилвинил)-2,4-пентадион (II, $R=C_6H_5$). К 8 г (0,025 моля) ацетата ртути в 50 мл диоксана добавляют по каплям 5,1 г (0,05 моля) фенилацетилен. Перемешивают 1 ч и прибавляют 6,1 г (0,05 моля) натрия с 25 мл ацетилацетона в 100 мл диоксана. Реакционную массу перемешивают 6,5 ч и порциями добавляют 1 г (0,0263 моля) порошкообразного боргидрида натрия. Температуру в реакционной колбе поддерживают 35—40°. Перемешивают еще 2 ч, добавляют 100 мл эфира, через 30 мин 50 мл воды. Экстрагируют 2×100 мл эфира, сушат сульфатом магния. После удаления растворителя продукт реакции перегоняют в вакууме. Получают 8,8 г (87%) II ($R=C_6H_5$), т. кип. 145°/12 мм, n_D^{20} 1,5640. ПМР спектр, δ , м. д.: 1,91 с (6H, $COCH_3$), 5,21 д и 5,89 д (2H, $=CH_2$, $J=1,5$ Гц), 7,2—7,5 м (5H, C_6H_5), 16,6 с (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 910, 3100, 3070, 3040 1490, 1530, 1600—1620 ($=CH_2$, аром. кольцо, $C=C$ сопр., $C=O$), 3300—3450 (OH енол.). Найдено %: C 76,74; H 7,24. $C_{13}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 77,22; H 6,93.

O
||

3-(1'-Ацетоксиметилвинил)-2,4-пентандион (II, $R=H_3CCOCH_3$). Аналогично из 8 г (0,025 моля) ацетата ртути, 4,9 г (0,05 моля) 2-пропин-1-ол ацетата, 6,1 г (0,05 моля) натрийацетилацетона в 250 мл диоксана

O
||

получают 6,3 г (63%) II ($R=H_3CCOCH_3$), т. кип. 107—108°/3 мм, n_D^{20} 1,4820. ПМР спектр, δ , м. д.: 2,07 с (9H, $COCH_3$), 4,56 т (2H, OCH_3 , $J=1,5$ Гц), 5,14 к и 5,44 к (2H, $=CH_2$, $J=1,5$ Гц), 16,45 с (1H, OH). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 840, 3100 ($=CH_2$), 1205—1220 (COC), 1590—1610 ($C=C$, $C=O$), 1740 ($OC=O$), 3300—3510 (OH енол.). Найдено %: C 60,87; H 7,31. $C_{10}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 60,60. H 7,07.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Комаров Н. В., Юрченко О. И., Дыбова Т. Н. — ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 459.

С. Ж. ДАВТЯН,
Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 XII 1985