ՏԻՏՐԱՀԻԴՐՈՊԻՐԱՆԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄՆ ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է տետրահիդրոպիրանի մի քանի ածանցյալների օքսիդացումն ազոտական թթվով։ Պարզված է, որ օքսիդացման հետևանքով բարձր ելքերով ստացվում են տեղակալված գլուտարաթթուներ, մասնավորապես կարևոր կենսաքիմիական պրեպարատ հանդիսացող 3-հիդրօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթուն։

Ցույց է տրված, որ 3-ացետօքսի-3-մեթիլգլուտարաթթվի դիմեթիլեթերի դեսցիլացումն ընթանում է ոչ ռեգիոսպեցիֆիկ։

OXIDATION OF SOME TETRAHYDROPYRAN DERIVATIVES WITH NITRIC ACID

M. S. SARGSIAN, S. H. MKRTUMIAN and A. A. GUEVORKIAN

The oxidation of some tetrahydropyran derivatives with nitric acid has been studied. It has been demonstrated that as the result of oxidation sybstituted glutaric acids, particulary the important biochemical preparation 3-hydroxy-3-methylglutaric acid, are obtained in high yields. It has been shown also that the deacylation of dimethyl 3-acetoxy-3-methyl-glutarate is not regiospecific.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1238000; РЖХ, 1981, 2Н47П.
2. Пат. ФРГ 867688; [C. A., 48, 11487 e (1954).
3. *P. R. Stapp, C. A. Drake*, J. Org. Chem., 36, 522 (1971).
4. *С. М. Макин, Л. И. Помогаев, С. М. Габриелян, Н. М. Морлян*, Основной органический синтез и нефтехимия,вып. 10, Межвузовский сб. научных трудов, Ярославль, 1978.
5. *R. Tschesche, H. Machleidt*, Ann., 631, 61 (1960).
6. *H. J. Klosterman, F. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 76, 1229 (1954).
7. *J. B. Wilkes, G. Wall*, J, Org. Chem., 45, 247 (1980).
8. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. 3, стр. 322.

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 582—590 (1985 г.)

УДК 547241

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ФОСФИНОВ

Р. А. ХАЧАТРЯН, С. В. САЯДЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 85

Установлено, что дифенилфосфин может быть успешно алкилирован галоидными алкилами в двухфазной каталитической системе в присутствии катамина АБ с образованием соответствующих третичных фосфинов с выходами 80—90%. Осуществлено

алкилирование дифенилфосфина галоидными аллилами как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде, приведшее к дифенил-2-алкенилфосфинам с высокими выходами. Дифенил-2-алкенилфосфины получены также с применением в качестве алкилирующих агентов 1,3-диенов как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде.

Табл. 4, библ. ссылок 3.

Фосфины находят применение в синтезе четвертичных солей фосфония, представляющих интерес в качестве антипиренов, катализаторов межфазного переноса и т. д., а также как лиганды в составе гомогенных катализаторов на основе переходных металлов.

Широкому использованию этого класса соединений до последнего времени препятствовало отсутствие доступных способов их получения. Синтез фосфинов был связан в основном с применением щелочных металлов или магнийорганических соединений.

Нами в 1981 г. [1] был разработан удобный способ получения третичных фосфинов, основанный на достижениях межфазного катализа. Было установлено, что дифенилфосфин успешно алкилируется галогенидами аллильного типа в водно-щелочной среде в присутствии органического растворителя и каталитических количеств катамина АБ с образованием соответствующих дифенил-2-алкенилфосфинов с хорошими выходами. В качестве алкилирующих соединений в этой реакции были использованы также винилацетиленовые углеводороды [2].

Несколько позже Кабачником и Цветковым [3] был разработан еще один удобный способ алкилирования фосфинов с проведением реакции в суперосновной среде, также исключающий применение щелочных металлов. В качестве алкилирующих агентов авторами использованы насыщенные галогениды.

В настоящей работе нами проведено сопоставление этих двух способов в синтезе как насыщенных фосфинов, так и фосфинов с аллильными группами.

Исследования показали, что насыщенные галогениды могут быть также успешно использованы для алкилирования дифенилфосфина в двухфазной каталитической системе. Выходы дифенилэтил-, дифенилпропил- и дифенилбутилфосфинов в водно-щелочной среде в присутствии катамина АБ составили 80, 89 и 84%, соответственно, не отличаясь заметным образом от выходов, полученных при алкилировании дифенилфосфина этими же галогенидами в суперосновной среде [3].

$$(C_6H_5)_2PH + RBr \xrightarrow[OH^-]{\text{МФК}} (C_6H_5)_2PR$$

$$R=C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9$$

Опыты по алкилированию дифенилфосфина бромистыми аллилом, кротилом и хлористым γ,γ-диметилаллилом в суперосновной среде привели к продуктам алкилирования с примерно такими же выходами, как и в межфазных условиях, т. е. здесь также не наблюдалось преимущества одного способа перед другим.

$$(C_6H_5)_2PH + ZCH_2CH=CXY \xrightarrow[\text{KOH}]{\text{ДМСО}} (C_6H_5)_2PCH_2CH=CXY$$

$$X,\ Y=H,\ CH_3,\quad Z=Br,\ Cl$$

Дифенилкротил- и дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфины были получены нами также в условиях межфазного катализа, исходя не из галогенидов, а из их предшественников—1,3-диенов. Взаимодействие дифенилфосфина с 1,3-бутадиеном в водно-щелочной среде в присутствии тетрагидрофурана и каталитических количеств катамина АБ привело к дифенилкротилфосфину с выходом 60%, а с изопреном—к дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфину с выходом 51%.

Значительно большие выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина 1,3-диенами (82 и 80%) были получены при проведении реакции в суперосновной среде. Реакцию можно представить как 1,4-присоединение согласно схеме:

$$(C_6H_5)_2PH + CH_2{=}CHC(R){=}CH_2 \xrightarrow[\text{или ДМСО}]{\text{мфк. } OH^-} (C_6H_5)_2PCH_2CH{=}C(R)CH_3$$
КОН

В настоящей работе нами изучено также влияние различных факторов (природы катализатора и растворителя, продолжительности реакции, температуры) на алкилирование дифенилфосфина галоидными алкилами и аллилами как в межфазных условиях, так и в суперосновной среде.

Результаты опытов по изучению влияния температуры на выходы продуктов алкилирования приведены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что наилучшие выходы целевых продуктов получаются при 60—65° в условиях межфазного катализа и при 25—30° в суперосновной среде. Дальнейшее повышение температуры приводит к осмолению продуктов или существенно не влияет на их выходы.

Таблица 1

Влияние температуры на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галоидными алкилами и аллилами при эквимольном соотношении реагентов

T, °C	Выходы продуктов, %								
	межфазный катализ*						суперосновная среда**		
	этил-бромид	пропил-бромид	бутил-бромид	аллил-бромид	кротил-бромид	γ,γ-диметил-аллил-хлорид	аллил-бромид	кротил-бромид	γ,γ-диметилаллил-хлорид
20—25	65	66	65	49	47	47	87	83	85
40—45	67	69	69	53	56	50	48	51	59
60—65	80	89	84	84	84	87	42	49	57
70—90	80	89	84	74	73	72	—	—	—

* Катализатор—катамин АБ (10 мол. %), органический растворитель—тетрагидрофуран, продолжительность реакции 3 *ч*.

** Продолжительность реакции 1 *ч*.

Как видно из табл. 2, увеличение продолжительности реакции также сопровождается повышением выходов продуктов, достигающих максимальных значений в условиях межфазного катализа при оптимальной температуре 60—65° в течение 3 *ч*, в суперосновной среде—при 25—30° в течение 1 *ч*.

В табл. 3 приведены результаты исследований по влиянию природы катализатора на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галогенидами аллильного типа при найденных оптимальных температуре и продолжительности реакции. Там же приведены результаты опытов в отсутствие катализатора. Из таблицы видно, что наилучшим из примененных катализаторов является катамин АБ (C_{10-18}-алкилдиметилбензиламмоний хлористый). Выходы, полученные с хлористым триэтилбензиламмонием (ТЭБА), не отличаются заметным образом от выходов без катализатора. Краун-эфир «Корона 6—18» оказывает отрицательное влияние на реакцию.

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галоидными алкилами и аллилами при 60—65° в условиях межфазного катализа и 25—30° в суперосновной среде*

Выходы продуктов, %		Алкилирующий агент	Продолжительность реакции, ч						
			0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
	межфазный катализ	этилбромид	58	65	—	73	—	80	—
		пропилбромид	58	63	—	77	—	89	—
		бутилбромид	62	65	—	79	—	84	—
		аллилбромид	55	58	60	67	73	84	79
		кротилбромид	48	60	67	71	77	84	81
		γ,γ-диметилаллилхлорид	55	57	63	70	76	87	81
	суперосновная среда	аллилбромид	68	87	—	52	—	42	—
		кротилбромид	67	83	—	52	—	45	—
		γ,γ-диметилаллилхлорид	66	85	—	56	—	56	—

* Соотношения реагентов и катализатора в табл. 1—4 одни и те же. Катализатор—катамин АБ, органический растворитель—тетрагидрофуран.

Таблица 3

Влияние природы катализатора на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галоидными аллилами при 60—65° и продолжительности реакции 3 ч

Катализатор	Выходы продуктов, %		
	аллилбромид	кротилбромид	γ,γ-диметилаллилхлорид
Катамин АБ	84	84	87
Тетрабутилфосфоний бромистый	58	55	60
Тетраметиламмоний бромистый	78	79	77
Корона 6—18	27	29	25
ТЭБА	49	47	39
Без катализатора	42	40	25

* Органический растворитель — тетрагидрофуран.

В качестве органических растворителей в изучаемой реакции использовались бензол, толуол, диэтиловый эфир и тетрагидрофуран. Оказалось, что наблюдается определенная зависимость между природой растворителя и выходами продуктов алкилирования, достигающими наибольших значений при применении тетрагидрофурана (табл. 4).

Таблица 4

Влияние растворителя на выходы продуктов алкилирования дифенилфосфина галоидными аллилами в присутствии катамина АБ

Растворитель	Выходы продуктов, %		
	алкилирующий агент		
	аллилбромид	кротилбромид	γ,γ-диметилаллилхлорид
Бензол	60	61	66
Толуол	63	54	42
Диэтиловый эфир	58	61	60
ТГФ	84	84	87
Без растворителя	52	48	42

Таким образом, оптимальными условиями алкилирования дифенилфосфина галоидными алкилами и аллилами в условиях межфазного катализа являются температура 60—65°, продолжительность реакции 3 *ч*, применение в качестве органического растворителя тетрагидрофурана и в качестве катализатора катамина АБ, являющегося промышленным продуктом.

Экспериментальная часть

Индивидуальность полученных соединений определяли с помощью ГЖХ на приборе «Цвет-100» с ДИП. Разделение проводили на аналитических колонках длиной 1 *м*, диаметром 3 *мм* с 15% апиезона L, осажденного на целите 545. Скорость газа-носителя (гелий) 40 *мл/мин*. Температура разделения 200°.

ПМР спектры сняты на приборе «Perkin Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 *МГц* (внутренний стандарт—ТМС), масс-спектры—на приборе МХ 1303 с прямым вводом образца в область ионизации при ионизирующем напряжении 50 В и температуре напуска 20°. ИК спектры сняты на приборе «UR-20».

1. Дифенилэтилфосфин. К интенсивно перемешиваемой в токе аргона при комнатной температуре смеси 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ТГФ, 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали в течение 20 *мин* прикапывают раствор 3,25 *г* (0,032 моля) этилбромида в 5 *мл* ТГФ. Реакционную смесь нагревают до 60—65° и перемешивание продолжают в течение 3 *ч*. Затем реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, органический слой отделяют, сушат над сернокислым магнием и после отгонки растворителя перегоняют под вакуумом. Полу-

чают 5,9 *г* (80%) дифенилэтилфосфина с т. кип. 127—129°/3 *мм* [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 214. Оксид, т. пл. 121—122°. Найдено %: C 73,11; H 6,60; P 13,55. $C_{14}H_{15}PO$. Вычислено %: C 73,04; H 6,52; P 13,48.

В аналогичных условиях выход в отсутствие катализатора 25%.

2. *Дифенилпропилфосфин.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ТГФ, 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ, 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали и 4 *г* (0,032 моля) пропилбромида в 5 *мл* ТГФ получают 6,55 *г* (89%) дифенилпропилфосфина с т. кип. 145—147°/4 *мм* [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 228. Оксид, т. пл. 99—100°. Найдено %: C 74,0; H 6,98; P 12,85. $C_{15}H_{17}PO$. Вычислено %: C 73,77; H 6,97; P 12,7.

В отсутствие катализатора выход 27%.

3. *Дифенилбутилфосфин.* Опыт проводился аналогично предыдущему. Из 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ТГФ, 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ, 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали и 4,42 *г* (0,032 моля) бутилбромида в 5 *мл* ТГФ получают 6,56 *г* (84%) дифенилбутилфосфина с т. кип 140°/2 *мм* [3]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 242. Оксид, т. пл. 94°. Найдено %: C 74,62; H 7,2; P 12,4. $C_{16}H_{19}PO$. Вычислено %: C 74,42; H 7,36; P 12,01.

В аналогичных условиях выход в отсутствие катализатора 23%.

4. *Дифенилаллилфосфин.* а. К интенсивно перемешиваемой в токе аргона смеси 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ТГФ, 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали в течение 20 *мин* прикапывают 3,9 *г* (0,032 моля) бромистого аллила в 5 *мл* ТГФ. Реакционную смесь нагревают до 60—65° и после перемешивания в течение 3 *ч* охлаждают, промывают водой. Органический слой отделяют, сушат и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 6,11 *г* (84%) дифенилаллилфосфина с т. кип. 121—123°/1 *мм* [1]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально Найдено %: C 79,30; H 6,30. $C_{15}H_{15}P$. Вычислено %: C 79,63; H 6,63. Масс-спектр, M^+ 226. ИК спектр. ν, $см^{-1}$; 1595 (бенз. кольцо), 1640 (дв. связь). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 2,85 д (2H, CH_2, $J_{H, CH_2} = 7{,}1$ *Гц*), 4,75—5,15 м (2H, $=CH_2$), 5,30—6,35 м (1H, $=CH$), 7,20—7,50 м (10H, C_6H_5). Йодметилат, т. пл. 140°.

б. К смеси 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ДМСО и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали в токе аргона при 20—25° и перемешивании в течение 20 *мин* прикапывают 2,9 *г* (0,032 моля) бромистого аллила в 5 *мл* ДМСО. Перемешивание продолжают в течение часа. Верхний слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 6,34 *г* (87%) дифенилаллилфосфина с т. кип. 121—123°/1 *мм*. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 226. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1595 и 1640. Йодметилат, т. пл. 140°.

5. *Дифенилкротилфосфин.* а. Опыт проводился аналогично 4а. Из 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ТГФ, 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ, 4,36 *г* (0,032 моля) бромистого кротила в 15 *мл*

ТГФ и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали получают 6,48 *г* (84%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 *мм* [1]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 79,7; Н 6,7. $C_{16}H_{17}P$. Вычислено %: С 80,0; Н 7,08. Масс-спектр, M^+ 240. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1595 (бенз. кольцо), 1650 (дв. связь). Оксид, т. пл. 114°.

б. Опыт проводился аналогично 4б. Из 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина, 4,36 *г* (0,032 моля) кротилбромида в 10 *мл* ДМСО и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали в 10 *мл* ДМСО получают 6,42 *г* (83%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 *мм*. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 79,81; Н 7,0. $C_{16}H_{17}P$. Вычислено %: С 80,0; Н 7,78. Масс-спектр, M^+ 240. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1595 и 1650. Оксид, т. пл. 114°

в. К смеси 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ТГФ, 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали в токе аргона при 5—10° и перемешивании в течение 20 *мин* прикапывают 2,6 *г* (0,048 моля) бутадиена в 5 *мл* ТГФ. Перемешивание продолжают в течение часа. Затем реакционную смесь промывают водой, сушат и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 4,68 *г* (60%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 *мм*. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 240. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1595 и 1650. Оксид, т. пл. 114°.

г. Через интенсивно перемешиваемую при 5—10° в токе аргона смесь 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина, 10 *мл* ДМСО и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали в течение часа пропускают 2,6 *г* (0,048 моля) бутадиена. Перемешивание продолжают в течение часа. Органический слой отделяют и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 6,38 *г* (82%) дифенилкротилфосфина с т. кип. 158—162°/3 *мм*. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 240. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1595 и 1650. Оксид, т. пл. 114°.

6. Дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфин. а. Опыт проводился аналогично 4а. Из 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина, 3,37 *г* (0,032 моля) γ,ν-диметилаллилхлорида, 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали и 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ в 15 *мл* ТГФ получают 7,15 *г* (87%) дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/1 *мм* [1]. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Найдено %: С 80,07; Н 7,20. $C_{17}H_{19}P$. Вычислено %: С 80,31; Н 7,38. Масс-спектр, M^+ 254. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1595 (бенз. кольцо), 1660 (дв. связь). ПМР спектр, δ, *м. д.*: 1,40 ш (3Н, $=CCH_3$), 1,55 д (3Н, $=CCH_3$, $^5J_{PH} = 3{,}8$ *Гц*), 2,79 д (2Н, CH_2, $J_{CH_2,H} = 7{,}5$ *Гц*), 5,16 к (1Н, $=CH$, $^3J_{PH} = J_{H.CH_2} = 7{,}5$ *Гц*), 7,25—7,45 м (10Н, C_6H_5). Оксид. т. пл. 150°.

б. Опыт проводился аналогично 4б. Из 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина, 3,37 *г* (0,032 моля) γ,γ-диметилаллилхлорида и 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали в 15 *мл* ДМСО получают 6,96 *г* (85%) дифенил-γ,ν-диметилаллилфосфина. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 254. ИК спектр, ν, $см^{-1}$; 1595 и 1660. Оксид, т. пл. 150°.

в. К смеси 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ТГФ, 4 *мл* 50% водного раствора технического едкого кали и 1,25 *г* 50% водного раствора катамина АБ в токе аргона при интенсивном перемешивании в течение 20 *мин* прикапывают 3,5 *г* (0,05 моля) изопрена в 5 *мл* ТГФ. Перемешивание продолжают в течение 1 *ч*. Органический слой отделяют, промывают водой и после отгонки растворителя перегоняют в вакууме. Получают 4,15 *г* (51%) дифенил-ν,γ-диметилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/1 *мм*. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 254. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1595 и 1660. Оксид, т. пл. 150°.

В аналогичных условиях выход без катализатора 18%.

г. К смеси 6 *г* (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 *мл* ДМСО и 4 *мл* 50% водного раствора едкого кали в токе аргона при 20—25° и перемешивании в течение 20 *мин* прикапывают 3,5 *г* (0,05 моля) изопрена в 5 *мл* ДМСО. Перемешивание продолжают в течение 1 *ч*. Верхний слой отделяют и перегоняют в вакууме. Получают 6,6 *г* (80%) дифенил-γ,γ-диметилаллилфосфина с т. кип. 150—151°/1 *мм*. По данным ГЖХ, вещество индивидуально. Масс-спектр, M^+ 254. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1595 и 1660. Оксид, т. пл. 150°.

ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԸ ՖՈՍՖԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶՈՒՄ

Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ, Ս. Վ. ՍԱՅԱԴՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ դիֆենիլֆոսֆինը կարող է հաջողությամբ ալկիլացվել ալկիլհալոգենիդներով երկֆազ կատալիտիկ սիստեմում, կատամին ԱԲ-ի ներկայությամբ, բերելով համապատասխան երրորդային ֆոսֆինների առաջացման (83—87%)։ Իրականացված է դիֆենիլֆոսֆինի ալկիլացումն ալիլհալոգենիդներով ինչպես երկֆազ կատալիզի պայմաններում, այնպես էլ գերհիմնային միջավայրում։ Արդյունքում բարձր ելքերով ստացված են դիֆենիլ-2-ալկենիլֆոսֆիններ։ Վերջիններս ստացված են նաև վերը նշված պայմաններում որպես ալկիլացնող ագենտներ կիրառելով 1,3-դիեններ։

INTERPHASE CATALYSIS IN THE SYNTHESIS OF PHOSPHINES

R. H. KHACHATRIAN, S. W. SAYADIAN and M. H. INJIKIAN

It has been established that diphenylphosphine may be successfully alkylated by means of alkyl halides in a two-phase catalytic system in the presence of katamine AB forming the corresponding tertiary phosphine in yields of 83—87%. The alkylation of diphenylphosphine with allylic halides has been realised both in interphase conditions and in superbasic media leading to the formation of diphenyl-2-alkenylphosphines in high yields. Diphenyl-2-alkenyl phosphines have been also obtained by using 1,3-dienes as alkylating agents under conditions mentioned above.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, Г. А. Мкртчян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 34, 334 (1981).
2. *Р. А. Хачатрян, С. В. Саядян, М. Г. Инджикян,* Арм. хим. ж., 35, 690 (1982).
3. Авт. свид. СССР № 1016293; Бюлл. изобр. № 17 (1983).

Армянский химический журнал, т. 38, № 9, стр. 590—595 (1985 г.)

УДК 641.64 : 537.311

СИНТЕЗ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ С ЙОДОМ

А. А. МАТНИШЯН, А. М. АРЗУМАНЯН, Л. С. ГРИГОРЯН, В. Н. НИКОГОСОВ, И. Л. АРУТЮНЯН, С. Г. ГРИГОРЯН, Р. С. АСАТРЯН, Т. М. АЙВАЗЯН, А. Л. МАНУКЯН и Р. О. МАТЕВОСЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 18 IV 1984

Исследованы закономерности поликонденсации ароматических углеводородов (бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен) в интервале температур 100—350°С, катализируемой йодом. Полученные полиароматические комплексы с йодом проявляют полупроводниковые свойства и обладают достаточно высокими термостойкостью и стабильностью на воздухе. Структура полученных продуктов исследовалась методами ЭПР и ИК спектроскопии.

Рис. 4, табл. 1, библ. ссылок 8.

Ранее сообщалось о получении полиароматических комплексов с йодом, обладающих полупроводниковыми свойствами, на основе нафталина, антрацена и других ароматических углеводородов [1].

Данная работа посвящена исследованию структуры и закономерностей синтеза указанных систем.

Изучение каталитического процесса полимеризации бензола, нафталина, антрацена, нафтацена и фенантрена в присутствии йода показало, что выход полимера увеличивается с повышением температуры синтеза в пределах 100—350°С. Дальнейший рост температуры приводит к распаду полученных соединений, причем этот процесс более выражен для нафталина (рис. 1). Количество образующегося полимерного комплекса увеличивается также с увеличением концентрации йода в реакционной среде (рис. 2). Из полученных результатов следует, что оптимальные соотношения при синтезе полимеров ароматическое соединение : йод (Ar : J) составляют 1 : 2—1 : 3. Время реакции несущественно влияет на выход полимеров. По-видимому, в пределах 250—350° реакция завершается достаточно быстро.

Было обнаружено, что содержание йода в полимерном комплексе растет с увеличением температуры реакции от 3 до 33% (рис. 3). В целом выход полимера растет в ряду бензол, нафталин, антрацен, нафтацен, фенантрен. Для линейно-аннелированных систем наличие такого явления можно объяснить увеличением реакционной способности мономеров. На это указывают рассчитанные в приближении Хюкеля значения индексов свободных валентностей (ИСВ) рассматриваемых аценов (0,399;