

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

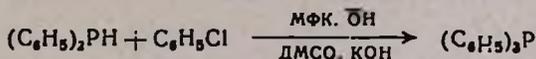
УДК 547241

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИФЕНИЛФОСФИНА С  
ХЛОРБЕНЗОЛОМ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО  
КАТАЛИЗА И В СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Ранее нами были разработаны удобные способы получения непредельных третичных фосфинов из вторичных с применением межфазных катализаторов или суперосновных сред. В качестве алкилирующих агентов использовались аллилгалогениды, 1,3-диены и ацетиленовые углеводороды [1, 2].

Известно, что арилгалогениды, не содержащие электроноакцепторных группировок, пассивны в реакциях нуклеофильного замещения. Реакции с их участием удается осуществить либо с применением металлоорганических соединений, либо в межфазных условиях в присутствии металлокомплексов.

Нами установлено, что дифенилфосфин успешно арилируется хлорбензолом как в условиях межфазного катализа, в присутствии катамина АБ, так и в суперосновной среде с образованием трифенилфосфина с выходами 48,5 и 55,6% соответственно



При замене хлорбензола бром- и йодбензолами выходы продукта снижаются, составляя в суперосновной среде 27,2 и 17,7%, а в межфазных условиях 23,7 и 15,4% соответственно.

Полученные данные открывают возможности синтеза смешанных триарилфосфинов в описанных условиях.

**Трифенилфосфин.** К интенсивно перемешиваемой при 20—25° в токе аргона смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 20 мл ДМСО и 2,8 г (0,05 моля) технического едкого кали в виде 50% водного раствора в течение 20 мин прикапывают 7,3 г (0,065 моля) хлорбензола в 10 мл ДМСО. Температуру поднимают до 80—85° и перемешивание продолжают в течение 6 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, разбавляют 25 мл воды, выпавшие белые кристаллы отфильтровывают, промывают водой, петролейным эфиром и сушат в вакууме. Получают 4,7 г (55,6%) трифенилфосфина с т. пл. 79°. Масс-спектр,  $M^+$  262. Оксид, т. пл. 156°, не дает депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Хачатрян Р. А., Саядян С. В., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 258.

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

Армянский филиал ВНИИ „ИРЕА“, Ереван  
Институт органической химии  
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 III 1983

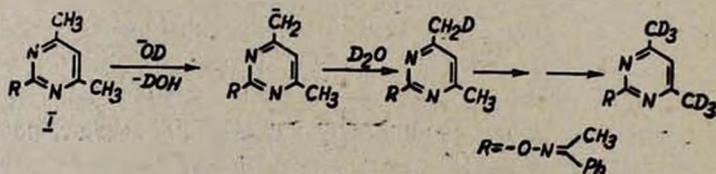
Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 660—661 (1986 г.)

УДК 547.854.31497 : 546.11.02

## О ДЕЙТЕРООБМЕНЕ ПРОТОНОВ МЕТИЛЬНЫХ ГРУПП, СВЯЗАННЫХ С ПИРИМИДИНОВЫМ ЯДРОМ

Известно, что метильные группы в некоторых азотсодержащих гетероциклических соединениях способны вступать в реакцию дейтерообмена под действием оснований. Подобные превращения отмечены для  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -пиколинов [1, 2], метилтиазолов [1, 3], и алкилбензимидазолов [4]. На ряде примеров показано [2, 5], что обменная реакция водородов алкильных групп, связанных с кольцом, протекает по карбанионному механизму, медленной стадией которого является отрыв протона основанием, с последующей стабилизацией за счет присоединения дейтерия.

Нами отмечен легко протекающий (в течение нескольких минут) дейтерообмен метильных групп в *O*-(4,6-диметилпиримидинил-2)оксимацетофенона. В спектре ПМР соединения I, снятого в  $CD_3OD$  при добавлении NaOD, происходят постепенное уменьшение и исчезновение сигналов при 2,4 м. д. (по шкале  $\delta$ ), соответствующих метильным группам, находящимся в положениях 4 и 6 пиримидинового ядра.



Необходимо отметить, что хроматографически (ТСХ) продукт идентичен исходному оксиму, что свидетельствует об отсутствии деградации молекулы.

Дейтерообмена протонов метильной группы остатка ацетофенона ( $\delta$  2,48 м. д.), а также бензольного (м, 7,5 м. д.) и пиримидинового (с, 6,57 м. д.) ядер не наблюдается.