

1-(*n*-Этилбифенилил)-2-фенил-транс-этилен (IIIa). К 190,77 г (1,429 моля) хлористого алюминия в 150 мл хлорбензола при комнатной температуре прикапывают смесь 150 г (1 моль) дифенила и 86,35 г (1,1 моля) ацетилхлорида (600 мл). Смесь нагревают на водяной бане при 80° 1 ч, затем повышают температуру до 105° и нагревают еще 3—4 ч. По окончании реакции смесь разлагают водой со льдом, прибавляя несколько капель HCl. После декантирования осадок кристаллизуют из раствора изопропил. спирт: вода (1:1,2). Выход Ia 150 г (78%), т. пл. 117—119°. Полученный Ia восстанавливают в 4-этилбифенил (IIa) с выходом 92%, т. пл. 33,5°. Затем к раствору 40 г (0,21 моля) IIa в 200 мл хлорбензола прибавляют 28 г (21 моля) дибромистирола и 11 мл (0,1 моля) TiCl₄. Смесь оставляют при комнатной температуре на 60 ч. После разложения со льдом экстрагируют бензолом, отделяют органический слой, отгоняют бензол и хлорбензол. К остатку добавляют 50 мл диэтиленгликоля, кипятят 6 ч, разлагают водой, перекристаллизовывают из раствора изопропил. спирт: бензол (2:1). Аналогично получены остальные 1-(*n*-алкилбифенилил)-2-фенил-транс-этилены (табл.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гундер О. А., Корунова А. Ф. — Сцинтилляторы и органические люминафоры. Харьков, 1974, вып. 3, с. 74.
2. Sandlew S. R., Loshack S. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 39.
3. Sandlew S. R., Loshack S. — J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 446.
4. Вартамян С. А., Вартамян А. Г., Тарвердян М. М., Хрлякян С. П. — Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминифоры. Харьков, 1969, вып. 5, ч. 1, с. 127.
5. Вартамян С. А., Араратян Е. А., Вартамян А. Г. — Арм. хим. ж., 1972, т. 25, с. 948.
6. Вартамян С. А., Вартамян А. Г., Бирамян С. П., Араратян Е. А., Тарвердян М. М., Говмасян Д. А. — Арм. хим. ж., 1973, с. 26, с. 335.

Армянский химический журнал, т. 41, № 3, стр. 176—178 (1988 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.18+547.314.2

АЛКИЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ И ФРАГМЕНТАЦИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ В ВОДЕ

Из литературы известно, что взаимодействие трифенилфосфина с фенилацетиленом в присутствии воды приводит к дифенил-1,2-дифенилэтилфосфиноксиду, образующемуся в результате фенильной миграции либо в промежуточном трифенилстирилфосфонийгидроксида, либо в циклическом промежуточном Виттига [1, 2].

Нами установлено, что в результате аналогичной реакции с трибутилфосфином образуются трибутилфосфиноксид (39%), дибутил-1-бутил-2-фенилэтилфосфиноксид (10%), дибутилстирилфосфиноксид (3%), стирол (11%) и, неожиданным образом, 1-фенилпентен-1 (11%). Второй продукт получается, по всей вероятности, по одной из альтернативных схем, предложенных для дифенил-1,2-дифенилэтилфосфиноксида с бутильной миграцией вместо фенильной. Отметим, что возможность аниотропной алкильной миграции в α -положение α, β -непредельной группы в соединениях пятивалентного фосфора была недавно установлена нами [3]. Образование же 1-фенилпентена-1 представляется нам протекающим по схеме, включающей в себя фрагментацию в продукте гидратации промежуточного трибутилстирилфосфонийгидроксида (А) с последующими переилидированием и реакцией Виттига.

Не исключена возможность, что и другой бесфосфорный продукт реакции—стирол—образуется не непосредственным расщеплением трибутилстирилфосфонийгидроксида, а через соединение А в результате взаимодействия бензальдегида с трибутилфосфонийметилидом.

1-Фенилпентен-1 является смесью *цис*- и *транс*-изомеров с относительным содержанием 16 и 84%, соответственно.

Для *транс*-изомера, δ , м. д.: 0,878, 3H, т., $^3J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}$ 7,3 Гц, CH_3 ; 1,418, 2H, т. кв., $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2}$ 6,5 Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; 2,109, 2H, т. д., $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}}$ 5,9 Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$; 6,167, 1H, д. т., $^3J_{\text{CHCH}}$ 15,8 Гц, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$; 6,307, 1H, д. т., $^4J_{\text{CH}_2\text{CH}} < 1,2$ Гц, $=\text{CHC}_6\text{H}_5$; 7,1—7,4, 5H, м., C_6H_5 .

Спектры ЯМР¹H сняты на спектрометре „Bruker-200-SY“ с частотой 200,13 МГц.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Allen D., Tebby J. C., Williams D. H. — Tetrah. Lett., 1965, № 28, p. 2261.
2. Allen D. W., Tebby J. C. — Tetrah., 1967, v. 23, № 6, p. 2795.
3. Гаспарян Г. Ц., Петровский П. В., Паносян Г. А., Овакимян М. Ж., Инджикян М. Г. — ЖОХ, 1987, т. 57, № 8, с. 1914.

М. Ж. ОВАКИМЯН,
С. К. БАРСЕГЯН,
Г. Ц. ГАСПАРЯН,
П. В. ПЕТРОВСКИЙ,
М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 10 XI 1987