

5. Пат. 2244243 (1974), ФРГ/*Kunste G., Knörr F., Gunzenhauser W.* — РЖХим., 1975, 2Н63П.  
 6. Пат. 2510216 (1973), ФРГ/*Zorenz P., Schaper U. A.* — С. А., 1976, в. 85, 176854.  
 7. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1979, т. 3, с. 336, 909.  
 8. Словарь орг. соед., М., ИЛ, 1979, т. 1, с. 305, 421.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 400—402 (1989 г.)*

УДК 547.233.33

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНА С ВТОРИЧНЫМИ ФОСФИНОКСИДАМИ

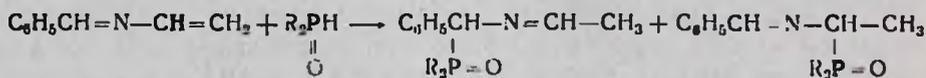
Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА,  
Р. Г. МИРЗОЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

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

Поступило 14 III 1988

Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен легко присоединяет спирты по винильной группе, в случае же азотсодержащих нуклеофилов ход реакции в сильной степени зависит от природы нуклеофила. Полученные данные были объяснены с точки зрения первоначального 1,4-присоединения с последующей анионотропной миграцией в ряде случаев [1]. Продукты 1,4-присоединения в реакциях не были обнаружены.

В продолжение этих исследований в настоящей работе осуществлено присоединение к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену фосфорсодержащих нуклеофилов—дифенил- и диэтилфосфиноксидов. В обоих случаях были получены смеси продуктов 1,4- и 1,2-присоединения по схеме:



где  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5$ .

Согласно данным ЯМР  $\text{P}^{31}$ , соотношение изомеров в смеси продуктов присоединения дифенилфосфиноксида 85:15. В результате кислотного гидролиза выделен бензальдегид с выходом 85%. На основании полученных данных можно заключить, что основным продуктом реакции является продукт 1,2-присоединения—2-аза-3-дифенил/диэтил/фосфиноксидо-1-бутен, продукт же 1,4-присоединения является минорным. Строение полученных соединений установлено с помощью данных масс-спектрометрии. В масс-спектре продукта присоединения дифенилфосфиноксида (табл. 1) присутствует малоинтенсивный пик с массовым числом 333, что соответствует молекулярному весу продукта присоединения дифенилфосфиноксида к 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиену. Характер распада молекулярного иона (схема 1) указывает на то, что он состоит из двух структурных изомеров ( $M_1$  и  $M_2$ ), отвечающих соответствующим продуктам 1,2- и 1,4-присоединения. Структура  $M_1$

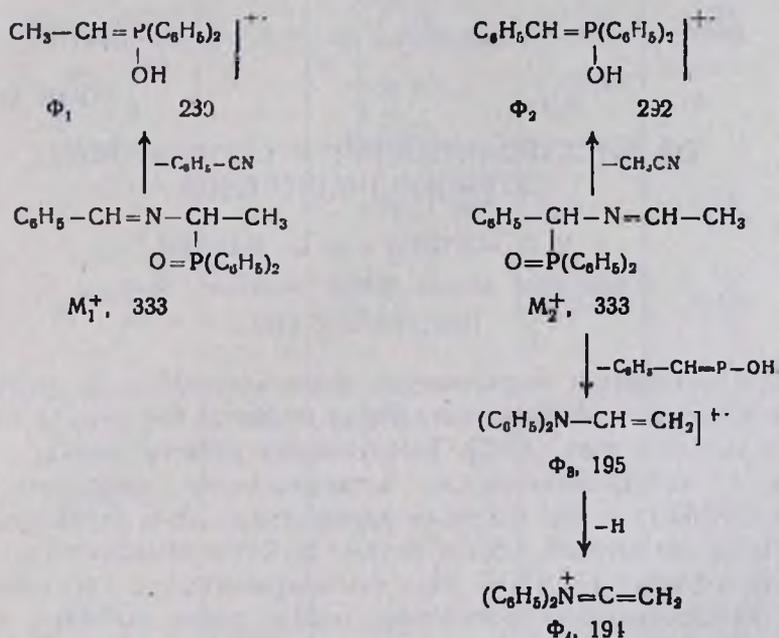
(1,2-присоединение) подтверждается реакцией элиминирования молекулы бензонитрила (ион  $\Phi_1$ ), а  $M_2$  (1,4-присоединение) — молекулы ацетонитрила (ион  $\Phi_2$ ). Кроме того, в случае  $M_2$  протекает интенсивный перегруппировочный процесс, приводящий к максимальному пику в масс-спектре (ион  $\Phi_4$  с  $m/z$  194). Такой перегруппировочный процесс затруднен в случае изомера  $M_1$ .

Таблица

Масс-спектр продукта присоединения 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена к дифенилфосфиноксиду

Соединение	$m/z$ (относительная интенсивность, %)
	333 (0,5), 292 (15), 230 (15), 195 (30), 194 (100), 183 (7), 167 (9), 165 (7), 152 (7), 149 (10), 132 (30), 124 (7), 116 (4), 105 (9), 104 (6), 91 (12), 78 (7), 77 (14)

С х е м а 1



В масс-спектре продукта взаимодействия 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с диэтилфосфиноксидом наряду с молекулярным пиком  $M^+$  с массовым числом 237 присутствуют пики ионов  $\Phi_1$  ( $m/z$  134) и  $\Phi_2$  (сх. 1), указывающие на наличие продуктов 1,2- и 1,4-присоединения. В отличие от дифенилпроизводного, перегруппировочный процесс с образованием  $m/z$  195 и 194 не протекает.

#### Экспериментальная часть

Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с дифенилфосфиноксидом. Смесь 0,9 г 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена и 1,4 г дифенилфосфия-

ноксида в 10 мл бензола оставляют на четверо суток. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, сушат. Получают 1,6 г (70%) смеси продуктов 1,2- и 1,4-присоединения, плавящейся при 150—155° (из гексана). Найдено, %: С 76,49; Н 6,54; Р 8,79; N 5,0.  $C_{21}H_{20}NOP$ . Вычислено, %: С 75,67; Н 6,00; Р 9,30; N 4,20. Спектр ЯМР  $P^{31}$ ,  $\delta$ , м. д.: 31,101 с, 32,643 с (соотношение 85:15). Масс-спектр:  $M^+$  333.

*Взаимодействие 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена с диэтилфосфиноксидом.* Аналогично предыдущему из 1,7 г 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиена и 1,4 г диэтилфосфиноксида в течение трех дней получают 3 г (98%) смеси продуктов присоединения в виде некристаллизирующегося масла. Найдено, %: С 64,58; Н, 8,66; Р 13,34.  $C_{13}H_{20}NOP$ . Вычислено, %: С 65,82; Н 8,43; Р 13,08. Масс-спектр:  $M^+$  237.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Никогосян Л. Л., Нерсесян К. А., Сатина Т. Я., Паносян Г. А., Инджикян М. Г. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 599.

*Армянский химический журнал, т. 42, № 6, стр. 402—404 (1989 г.)*

УДК 541.64:547.82

## ОБ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ ГЕТЕРОПОЛИАРИЛЕНОВ

Р. С. АСАТРЯН и Н. Ш. МАИЛЯН

Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван

Поступило 2 X 1987

Для разработки теоретических основ электрической проводимости в органических полимерах интенсивно применяются методы квантовой химии твердого тела [1—6]. Теоретические расчеты, наряду с оптическими и электрофизическими исследованиями модельных систем  $(CH)_x$ ,  $(C_6H_4)_x$  и др., показали определенную роль структуры и конформации полимерной цепи в результирующей проводимости системы полимер—допант [7, 8]. В ряду синтезированных к настоящему времени электроактивных полимеров особое место занимают полиарилены, обладающие рядом преимуществ по сравнению с наиболее исследованным полимером—полиацетиленом [5—8]. Зонные расчеты подобных систем позволяют получить электронные характеристики полимеров и, таким образом, могут служить ориентиром в целенаправленном поиске потенциальных проводников и полупроводников.

Исходя из этого в настоящей работе исследована электронная структура модельных гетерополиариленов: полипарафенилена (ППФ) и его N-гетероаналогов—линейных полимеров пиридина, пиримидина, пиазина, пиридазина, несимметричного триазина и тетразина, полученных заменой скелетных СН-групп в ППФ на изoeлектронные атомы азота (табл.). Зонная структура этих систем рассчитана в при-