

При гидрохлорировании I и IV в среде дихлорэтана вместо CCl_4 получены аналогичные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мкрян Г. М., Каплянн Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Папазян Н. А. — ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1823.
2. Каплянн Э. Е., Татевосян Н. Ц., Айвазян Э. М., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 1364.
3. Де ла Мар П., Болтан Р. — Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. М., Химия, 1958, с. 273.
4. Hatch L. F., Ballin S. C. — J. Am. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 1039.
5. Казарян Р. А., Каплянн Э. Е., Мкрян Г. М. — ЖОрХ, 1976, т. 12, с. 1665.
6. Andrews L. J. — J. Am. Chem. Soc., 1946, vol. 68, p. 2585; Каплянн Э. Е., Адамян А. П., Татевосян Н. Ц., Мкртчян А. М., Мкрян Г. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 2, с. 95.

Армянский химический журнал, т. 39, № 4, стр. 258—259 (1986 г.)

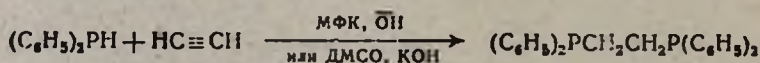
ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК

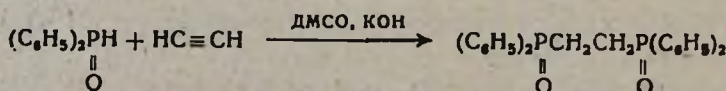
СИНТЕЗ 1,2-бис-(ДИФЕНИЛФОСФИНО)ЭТАНА И 1,2-бис-(ДИФЕНИЛФОСФИНОКСИДО)ЭТАНА ИЗ АЦЕТИЛЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА ИЛИ СУПЕРОСНОВНОЙ СРЕДЫ

В предыдущих сообщениях было описано алкилирование дифенилфосфина и дифенилфосфиноксида ненасыщенными галогенидами и 1,3-диенами как в условиях межфазного катализа, так и в суперосновной среде [1, 2].

В продолжение этих исследований найдено, что дифенилфосфин гладко реагирует с ацетиленом при комнатной температуре как в суперосновной среде ($\text{KOH} + \text{DMSO}$), так и в двухфазной каталитической системе жидкость—жидкость в присутствии тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ), с образованием 1,2-бис(дифенилфосфино)этана с почти количественным выходом.



Аналогичные результаты получены при алкилировании дифенилфосфиноксида в суперосновной среде. Проведение реакции в условиях межфазного катализа в этом случае привело к образованию лишь 5% целевого продукта.



1,2-бис(Дифенилфосфино)этан. Через интенсивно перемешиваемую смесь 8 г (0,043 моля) дифенилфосфина в 15 мл ТГФ, 2,4 г (0,0043 моля)

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, вылавливающие 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).

