

Таблица 1

Электросинтез поли[бис(3-метил-
пиразолата) Zn^{2+}]

Среда	ϵ	Элек- тролит	Выход по веще- ству, %
Метанол	33	NaCl	100,0
Этанол	24	LiCl	58,0
ДМФ	37	LiCl	53,0
Ацетонит- рил	37	LiCl	18,0

Таблица 2

Электросинтез поли[бис(3-метил-
пиразолата) Co^{2+}]

Среда	ϵ	Элек- тролит	Выход по веще- ству, %
Метанол	33	NaCl	99,0
Этанол	24	LiCl	78,0
ДМФ	37	LiCl	90,0
Ацетонит- рил	37	LiCl	20,0

 ϵ — диэлектрическая проницаемость растворителя.

Элементный анализ поли[бис(3-метилпиразолата)/ Zn^{2+}]. Найдено %: N 24,30; Zn 29,0. $C_8H_{10}N_4Zn$. Вычислено %: N 24,60; Zn 28,72. Температура разложения 394° (начало).

Элементный анализ поли[бис(3-метилпиразолата)/ Co^{2+}]. Найдено %: N 25,1; Co 26,3. $C_8H_{10}N_4Co$. Вычислено %: N 25,34; Co 26,65. Температура разложения 430° (начало).

ИК спектры сняты на приборе UR-10. В ИК спектрах конечных продуктов не обнаружено поглощения 3200 см^{-1} (N-H), которое наблюдается в кольце исходного пиразола, обнаружены области поглощения 3120, 3140 (C-H), $1500, 1490\text{ см}^{-1}$ (C=N) (вместо 1580 и 1538 см^{-1} исходного пиразола).

Аналогичные результаты получаются при использовании в качестве исходного соединения 3,5-диметилпиразола.

Приведенные результаты анализов относятся к синтезированным полихелатам в метанольном растворе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. № 602512 (1978), Бюлл. изобр. № 14 (1978).

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 407—408 (1982 г.).

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.371+547.222

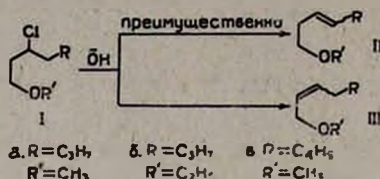
ВЛИЯНИЕ p -ЭФФЕКТА СОСЕДНЕЙ ГРУППЫ НА РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ γ -ХЛОРЕФИРОВ

Известно, что третичные γ -хлорэфиры, легко образующие карбкатионы в условиях дегидрохлорирования основаниями, благодаря действию p -эффекта соседней группы преимущественно образуют антизайцевские продукты—эфиры аллилкарбинолов [1].

В связи с этим интересно было выяснить, насколько может сказываться p -эффект соседней группы на дегидрохлорирование вторичных γ -хлорэфиров (I), у которых склонность к образованию промежуточных

карбокатионов существенно снижена по сравнению с третичными их аналогами.

Нами обнаружено, что, вопреки ожиданию [2], хлориды I дегидрохлорируются преимущественно (до 90% и более) с образованием эфиров II.



Причем выяснилось, что доля эфиров II бывает максимальной (II : III = 96 : 4) в хорошо сольватирующих анионы растворителях (спирты, вода) и заметно уменьшается (II : III = 36 : 64) лишь при применении сухого метилата натрия в диметилсульфоксиде.

Полученные данные становятся понятными, если, следуя Снину [3], принимать, что дегидрохлорированию I предшествует промежуточное образование ионных пар, доля которых зависит от сольватационных свойств реакционной среды, а региоселективность их депротонирования определяется *p*-эффектом соседней группы [1].

Смесь 0,05 моля I, 0,1—0,2 моля едкой щелочи в растворителе (вода, метанол, этанол, диметилсульфоксид) при перемешивании нагревали при 70—90° 5—7 ч. После обычной обработки реакционные продукты экстрагировали эфиром и при помощи ГЖХ заведомо известных образцов II и III, синтезированных по [4, 5], определяли соотношение последних в образовавшейся смеси олефинов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
2. Ю. В. Поконова, Галондэфиры, Изд. «Химия», М.-Л., 1966, стр. 253.
3. R. A. Snee, H. M. Robbins, J. Am. Chem. Soc., 91, 3100 (1969).
4. L. Crombie, J. Gold, S. H. Harper, B. J. Stokes, J. Chem. Soc., 1956, 136.
5. A. J. Vagel, J. Chem. Soc., 1948, 616.

А. А. ГЕВОРКЯН,
А. С. АРАКЕЛЯН,
С. М. КОСЯН

Институт органической химии
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 8 XII 1981

Армянский химический журнал, т. 35, № 6, стр. 408—409 (1982 г.).

УДК 547.322+547.384

СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЕ АЦИЛИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА

Нами впервые осуществлено непосредственное ацилирование бутадиена хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии треххлористого алюминия при —78°. Продуктами реакций являются алкилбутадиенилкетоны Ia-в.