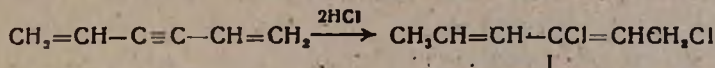


С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян и Г. А. Мусаханян

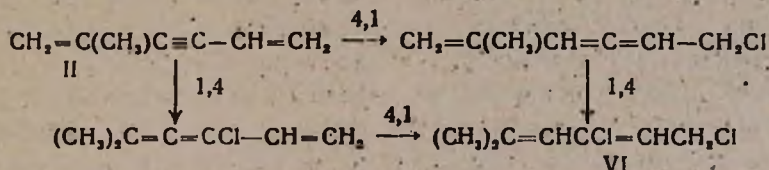
Химия винилацетилен

Сообщение XXXVIII. Гидрохлорирование винилизопропенилацетилен, диметилвинилэтинилкарбинола и диметилвинилэтинилхлорметана в присутствии разных катализаторов*

Известно, что присоединение хлористого водорода к дивинил-ацетилену происходит в положении 1,4 с образованием дихлорида (I) [1]:

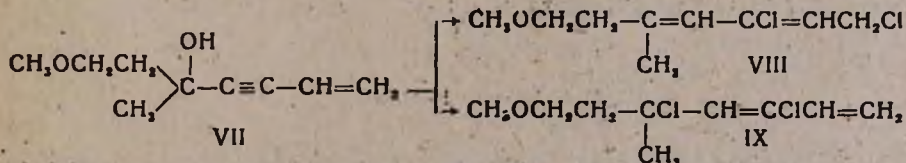


Назаров с сотрудниками взаимодействием хлористого водорода с винилизопропенилацетиленом (II), диметилвинилэтинилкарбинолом (III) и диметилвинилэтинилхлорметаном (IV) выделили дихлорид состава $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Они предполагали, что в случае винилизопропенилацетилен реакция идет путем последовательного присоединения элементов галогидоводорода в положении 1,4 по схеме [2]:



Исследуя дихлорид $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$, авторы пришли к выводу, что он является смесью двух изомерных дихлоридов (V) и (VI). Однако наличие этих дихлоридов ими не было доказано изолированием каждого из них в отдельности. В дальнейшем Назаров, Кахниашвили и Рябченко [3] пришли к заключению, что при этом получается только первичный дихлорид (VI).

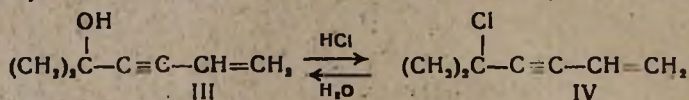
В последнее время в нашей лаборатории установлено, что при гидрохлорировании алкоксивинилэтинилкарбинола (VII) образуются два дихлорида изомерного строения (VIII) и (IX) [4]:



В другой работе нами было показано, что при гидрохлорировании винилацетилен в присутствии хлористого алюминия или хлористого цинка (в отличие от однохлористой меди) в основном образуется

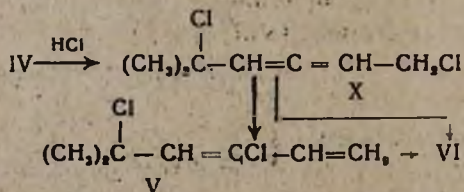
* В экспериментальной работе участвовал Р. Г. Агабабян.

4-хлорбутадиен-1,2 [5]. Исходя из указанного, нам представлялось интересным подробно изучить порядок присоединения хлористого водорода к дивинилацетиленовым системам в присутствии разных катализаторов. После детального изучения реакции присоединения хлористого водорода к соединениям (II, III, IV) в присутствии разных катализаторов (CuCl , NH_4Cl , ZnCl_2 , AlCl_3) было установлено, что при этом, действительно, образуются два изомерные дихлорида (V и VI), причем во всех случаях в первой стадии реакции всегда образуется монохлорид (IV), т. е. первая молекула хлористого водорода присоединяется по замещенной винильной группе винилизопропенилацетилена с образованием диметилвинилэтинилхлорметана (IV). Последний образуется также при взаимодействии хлористого водорода с диметилвинилэтинилкарбинолом или его метиловым эфиром путем замещения гидроксильной или метоксильной группы на хлор. Строение монохлорида (IV) доказано гидролизом с помощью раствора соды, при этом получен и идентифицирован диметилвинилэтинилкарбинол (III):



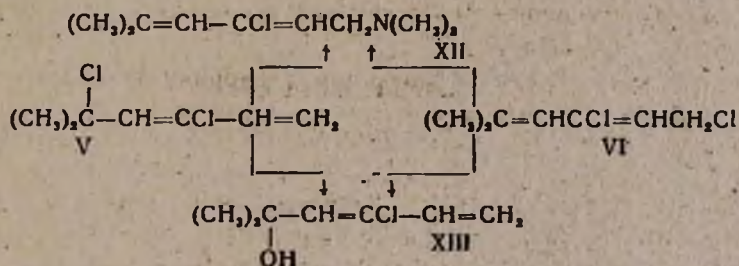
Таким образом установлено, что присоединение первой молекулы хлористого водорода к винилизопропенилацетилену идет селективно по той двойной связи, которая наиболее обогащена электронами, т. е. по электрофильному механизму. Эти данные хорошо совпадают с данными нашей лаборатории о присоединении α -хлоралкилэфиров к дивинилацетилену [6], а также с литературными данными относительно порядка электрофильного присоединения к диенинам этилгипохлорита [7] и метилгипобромита [8].

В дальнейшем в условиях реакции к хлориду (IV) присоединяется хлористый водород в положении 1,4 по винилэтинильному радикалу с образованием промежуточного очень неустойчивого алленового дихлорида (X), который в условиях опыта подвергается изомеризации с образованием двух изомерных дихлоридов (V и VI). Надо отметить, что все наши попытки выделить алленовый дихлорид (X) остались безуспешными:

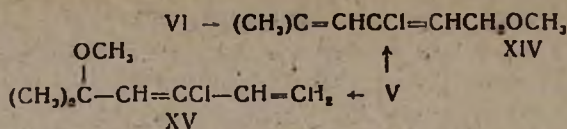


Специальным опытом показано, что дихлорид (V) в условиях опыта изомеризуется в дихлорид (VI). Обратная изомеризация нами не обнаружена. Можно сделать предположение, что дихлорид (V) получается не только изомеризацией дихлорида (X), но и присоединением второй молекулы хлористого водорода к диметилвинилэтинилхлорметану в положении 3,4. Интересно отметить, что при гидрохлориро-

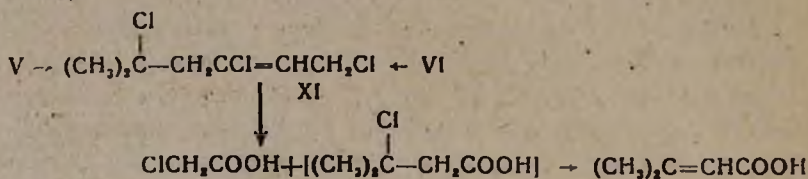
винии диметилвинилэтинилхлорметана (IV) в присутствии хлористого алюминия выход дихлорида (VI) сильно повышается. По-видимому, при гидрохлорировании диметилвинилэтинилкарбинола (III), винилизопропенилацетилена (II) и диметилвинилэтинилхлорметана (IV) в присутствии хлористого алюминия образующийся алленовый дихлорид (X) в отличие от продукта гидрохлорирования винилацетилена [5] в условиях опыта полностью изомеризуется в диеновый дихлорид (VI). Кроме того, при повышении температуры реакции (60—70°) наряду с незначительным количеством дихлорида (VI) в основном образуется трихлорид (XI). Любопытно, что выход последнего в случае гидрохлорирования диметилвинилэтинилкарбинола и винилизопропенилацетилена почти одинаков, а в случае диметилвинилэтинилхлорметана резко увеличивается. При проведении этой реакции в присутствии хлористой меди и хлористого аммония (в отличие от хлористого алюминия) выделено, как указано выше, два дихлорида (V и VI) изомерного строения с преобладанием первичного дихлорида (VI) (изомеры разделены перегонкой на эффективной колонке). Строение этих дихлоридов доказано спектральным анализом и химическим путем. В спектре поглощения дихлорида (V) обнаружены характерные частоты (1630 и 1655 см^{-1}) сопряженных двойных связей с незамещенной винильной группой (3080 см^{-1}), а в случае дихлорида (VI) частоты 1620 и 1650 см^{-1} сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой (3020 см^{-1}). При действии диметиламина на дихлорид (V), а также (VI) образуется один и тот же хлорами́н (XII) [10], т. е. в случае дихлорида (V) реакция идет с изомеризацией:



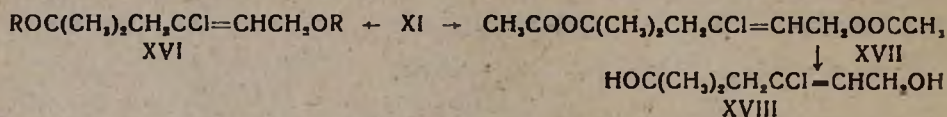
При гидролизе дихлоридов (V, VI) наблюдается обратное явление, т. е. в обоих случаях образуется третичный хлордиеновый спирт (XIII). Строение амина (XII) и спирта (XIII) доказано спектральным анализом. В спектре поглощения амина (XII) обнаружены полосы, характерные для сопряженных замещенных винильных групп (1630 и 1655 см^{-1}), а в спектре поглощения хлордиенового спирта (XIII) найдены сопряженные винильные группы, одна из которых не замещена (3092 см^{-1}). При получении эфиров из дихлоридов (V и VI) образуются в случае дихлорида (VI) только ожидаемый хлорэфир (XIV), а в случае дихлорида (V)—хлорэфиры (XIV и XV):



Строение эфиров (XIV и XV) доказано спектрально. В спектре поглощения эфира (XIV) обнаружена частота 3020 см^{-1} , характерная для сопряженной замещенной винильной группировки, а в спектре эфира (XV) частота 3090 см^{-1} , характерная для той же группировки с незамещенной винильной группой. Дихлорид (V) аналогично дихлориду (VI) в присутствии хлористого алюминия гидрохлорируется с образованием трихлорида (XI):



Строение его доказано окислением с помощью перманганата калия. При этом идентифицированы хлоруксусная и β , β -диметилакриловая кислоты. При нагревании трихлорида (XI) со спиртами в присутствии порошкообразного едкого кали получают соответствующие диэфиры (XVI). Трихлорид (XI) в растворе уксусной кислоты вступает в реакцию с ацетатом натрия и образует диацетат (XVII): при гидролизе последнего получен 5-метил-3-хлор-2-гексендиол-1,5 (XVIII):



Экспериментальная часть

Гидрохлорирование винилизопропенилацетилен (II) в присутствии хлористого алюминия при комнатной температуре. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой помещено 300 мл соляной кислоты и 10 г хлористого алюминия. При перемешивании из капельной воронки прибавлено 49 г винилизопропенилацетилен (II). Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 часа, отделялся верхний слой, высушивался хлористым кальцием и перегонялся в вакууме. Получено 22 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV), т. кип. 40° при 35 мм, n_D^{20} 1,4812 [2], и 12 г дихлорида (VI) с т. кип. $79-80^\circ$ при 12 мм, n_D^{20} 1,5000 [2].

Гидрохлорирование диметилвинилэтинилкарбинола (III). Аналогично сказанному, из 160 мл соляной кислоты и 30 г диметилвинилэтинилкарбинола (III) в присутствии 5 г хлористого алюминия в течение 6 часов получено 4 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV) с т. кип. 37° при 35 мм, n_D^{20} 1,4820 [2] и 22 г дихлорида (VI) с т. кип. $78-79^\circ$ при 10 мм, n_D^{20} 1,5022 [2].

Гидрохлорирование метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола в присутствии хлористого алюминия. Из 160 мл соляной кислоты и 33 г метилового эфира диметилвинилэтинилкарбинола в присутствии 5 г хлористого алюминия в течение 6 часов при 20° выделено 3 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV), т. кип. 40° при 39 мм, n_D^{20} 1,4820 [2], и 15 г дихлорида (VI), т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5010 [2].

Гидролиз диметилвинилэтинилхлорметана (IV). В трехтубусную колбу помещены 15 г диметилвинилэтинилхлорметана (IV) и 180 мл 10%-ного водного раствора поташа. Смесь при перемешивании нагревалась при 40—50° 6 часов. После обычной обработки выделено 11 г диметилвинилэтинилкарбинола (III), т. кип. 63—64° при 17 мм, n_D^{20} 1,4760; константы совпали с литературными данными [9].

Результаты опытов гидрохлорирования винилизопропенилацетилена (II), диметилвинилэтинилкарбинола (III) и диметилвинилэтинилхлорметана (IV) в присутствии хлористого алюминия при разных температурах приведены в таблице.

Гидрохлорирование (II, III и IV) в присутствии хлористого цинка протекает аналогично.

Гидрохлорирование диметилвинилэтинилкарбинола (III) в присутствии NH_4Cl , Cu_2Cl_2 . Смесь 275 г диметилвинилэтинилкарбинола, 1600 мл соляной кислоты, 50 г хлористой меди и 15 г хлористого аммония взбалтывалась 14 часов при 20°. Затем верхний слой отделен, высушен хлористым кальцием и разогнан в вакууме (на колонке 20 теоретических тарелок). Выделены следующие фракции: первая 106 г, т. кип. 76—77° при 13 мм; n_D^{20} 1,5090.

Найдено %: Cl 43,11

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

Вторая 151 г, т. кип. 84—85° при 13 мм; n_D^{20} 1,5020.

Найдено %: Cl 43,40

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$. Вычислено %: Cl 43,03.

Общий выход 63%.

По данным спектрального анализа, первая фракция представляет собой вещество с сопряженными двойными связями (1630 и 1655 см^{-1}) с незамещенной винильной группой (3080 см^{-1}), а вторая фракция — вещество с сопряженными двойными связями (1620 и 1650 см^{-1}) с замещенной винильной группой (3020 см^{-1}).

Изомеризация третичного дихлорида (V) в первичный дихлорид (VI). а. В присутствии хлористой меди и хлористого аммония. Смесь 8 г дихлорида (V, т. кип. 73° при 100 мм; n_D^{20} 1,5090), 1,2 г хлористой меди, 1,2 г хлористого аммония и 10 мл соляной кислоты взбалтывалась 14 часов. После обычной обработки выделены: первая фракция 1 г, т. кип. 70—73° при 11 мм; n_D^{20} 1,5070; вторая фракция

Таблица 1

Наименование исходных веществ и количество в г	Соляная кислота в мл	AlCl_3 в г	Т. в °C	Время нагр. в часах	Наименование полу- ченного соединения	Общий выход в %	Выход кажд. соед. в %	Т. кип. в °C	Давлен. в мм	n_D^{20}
карбинол III 275	1600	*	комнат.	14	дихлориды V и VI	63	40 60	76—77 84—85	13 13	1,5090 1,5028
30	160	5	20—23	6	монохлорид IV дихлорид VI	70,5	16 84	37 77—78	35 10	1,4810 1,5022
165	700	15	45—50	5	дихлорид VI	69	—	78—79	10	1,5030
55	280	3	70—80	3,5	дихлорид VI трихлорид XI	50	40 60	56—57 75—76	2 1	1,5000 1,4840
монохлорид IV 35	150	4	20—22	6	монохлорид IV дихлорид VI	70	15 85	37 78	34 10	1,4812 1,5023
130	700	20	40—45	4	дихлорид VI	79	49 51	61—62 76—78	3 3	1,5000 1,4850
125	600	15	60—65	18	трихлорид XI	68	—	82—83	6	1,4849
винилизопропенил- ацетилен II 70	300	10	20—22	4	монохлорид IV дихлорид VI	49	65 35	40 78—80	40 12	1,4812 1,5000
50	300	7	70—75	35	дихлорид VI трихлорид XI	51	67 33	79—80 74	13 1	1,4998 1,4849

* Опыт проведен в присутствии 50 г Sn_2Cl_2 и 15 г NH_4Cl .

5,4 г. т. кип. 79° при 10 мм; n_D^{20} 1,5028. Вторая фракция представляет собой первичный дихлорид (VI): спектр поглощения показывает характерные частоты сопряженных замещенных винильных групп (3020 см^{-1}).

б. В присутствии хлористого алюминия. Смесь 9 г дихлорида (V, т. кип. 73° при 10 мм, n_D^{20} 1,5090), 1 г хлористого алюминия, 30 мл 16%-ной соляной кислоты взбалтывалась 18 часов. После обработки продукта и многократной разгонки в вакууме получено 3 г дихлорида, т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5825; константы последнего соответствуют первичному дихлориду (VI). Спектр поглощения показывает характерные частоты замещенной винильной группы (3020 см^{-1}).

Попытки изомеризации первичного дихлорида. а. В присутствии хлористой меди и хлористого аммония. Смесь 10 г дихлорида (VI, т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5010), 2 г хлористой меди, 1 г хлористого аммония и 20 мл соляной кислоты взбалтывалась 17 часов. После обычной обработки выделено обратно 3 г дихлорида с т. кип. 68° при 6 мм, n_D^{20} 1,5015, остальное осмолилось. Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой (3015 см^{-1}).

б. В присутствии хлористого алюминия. Смесь 10 г дихлорида (VI, т. кип. 79° при 10 мм, n_D^{20} 1,5010), 1 г хлористого алюминия, 25 мл соляной кислоты и 25 мл воды взбалтывалась 13 часов. После обычной обработки дихлорид в неизмененном виде получен обратно.

Синтез хлорамина (XII). а. Из первичного дихлорида (VI). Из 10 г дихлорида и 10 г газообразного диметиламина в 200 мл сухого эфира получено 10 г хлордиенового амина (XII) с т. кип. 68° при 3 мм, n_D^{20} 1,4798. Т. пл. пикрата $93-94^{\circ}$. Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей (1630 и 1655 см^{-1}) с замещенной винильной (3020 см^{-1}) группой. Константы хлорамина (XII) совпадают с литературными данными [10].

б. Из третичного дихлорида (V). Из 16 г дихлорида и 10 г газообразного диметиламина в 200 мл сухого эфира получено 10 г хлордиенового амина (XII) с т. кип. 76° при 8 мм, n_D^{20} 1,4819, т. пл. пикрата $93-94^{\circ}$ [10]. Спектр поглощения показывает в основном характерную частоту сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой.

Получение спирта (XIII). а. Из третичного дихлорида (V). Смесь 20 г дихлорида, 20 г едкого кали и 300 мл воды перемешивалась 12 часов при $55-60^{\circ}$. После обработки выделено 11 г хлордиенового спирта (XIII) с т. кип. $68-69^{\circ}$ при 8 мм, n_D^{20} 1,5000. Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с незамещенной винильной группой (3092 см^{-1}). Спирт (XIII) идентичен известному образцу [3].

б. Из первичного дихлорида (VI). Из 45 г дихлорида и 45 г едкого кали в 630 мл воды аналогично вышеописанному получено 38 г хлордиенового спирта (XIII) с т. кип. 70° при 10 мм, n_D^{20} 1,4968 [3]. Спектр поглощения показывает частоту, характерную для свободной винильной группы (3090 см^{-1}).

Получение эфиров (XIV—XV). а. Из первичного дихлорида (VI). Из 10 г дихлорида, 3 г металлического натрия в 100 мл метилового спирта перемешиванием в течение 6 часов при $62\text{--}64^{\circ}$ получено 7,5 г метилового эфира (XIV) с т. кип. 77° при 10 мм, n_D^{20} 1,4765; d_4^{20} 0,9795.

Найдено %: С 59,39; Н 7,89
 $C_6H_{13}OCl$. Вычислено %: С 59,81; Н 8,09.

Спектр поглощения показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с замещенной винильной группой.

б. Из третичного дихлорида (V). Из 10 г дихлорида аналогично вышеописанному при нагревании в течение 4 часов при $50\text{--}60^{\circ}$ получены: первая фракция 3 г, т. кип. 75° при 14 мм; n_D^{20} 1,4878; d_4^{20} 0,9801.

Найдено %: С 59,40; Н 7,81
 $C_6H_{13}OCl$. Вычислено %: С 59,81; Н 8,09.

которая представляет эфир (XV). Спектр показывает характерную частоту сопряженных двойных связей с незамещенной винильной группой (3090 см^{-1}); вторая фракция 6 г, т. кип. 77° при 10 мм; n_D^{20} 1,4760; константы ее соответствуют эфиру (XIV).

Гидрохлорирование дихлоридов. а. Первичного дихлорида (VI). Смесь 20 г дихлорида, 2 г хлористого алюминия и 300 мл соляной кислоты нагревалась 6 часов при $60\text{--}75^{\circ}$. После обычной обработки выделено 14,2 г трихлорида (XI) с т. кип. 82° при 4 мм, n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,1791. MR_D найдено 49,05, вычислено 48,66.

Найдено %: Cl 51,76
 $C_7H_{11}Cl_3$. Вычислено %: Cl 52,25.

б. Третичного дихлорида (V). Из 20 г дихлорида, 3 г хлористого алюминия и 300 мл соляной кислоты аналогично вышеописанному получено 16 г трихлорида (XI) с т. кип. $82\text{--}84^{\circ}$ при 5 мм; n_D^{20} 1,4818.

Окисление 5-метил-1,3,5-трихлоргексена-2 (XI). 6,5 г трихлорида (XI) были смешаны с 80 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 4 часов небольшими порциями добавлено 10,6 г мелко растертого перманганата калия. При окислении температура смеси поддерживалась при $5\text{--}8^{\circ}$. На следующий день перекись марганца отфильтрована и многократно промыта горячей водой. Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане. Остаток подкислен концентрированной соляной кислотой. Кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и после отгонки эфира

получены: первая фракция, т. кип. $185-189^\circ$ при 680 мм, которая представляет собой хлоруксусную кислоту, т. пл. 62° . Проба смешения с известным образцом депрессии не дала. Вторая фракция, т. кип. $86-87^\circ$ при 3 мм, т. пл. 70° , которая представляет собой 3,3-диметил-акриловую кислоту [11]. Последняя образуется в момент перегонки 2-хлоризовалериановой кислоты в результате отщепления хлористого водорода.

5-Метил-1,5-диметокси-3-хлоргексен-2 (XVI, $R=CH_3$). В колбу помещалось 10,3 г порошкообразного едкого кали и 50 мл сухого метилового спирта. К последнему по каплям в течение 30 минут добавлялось 20 г трихлорида (XI). Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане 6 часов. Смесь экстрагирована эфиром, высушена сернистым магнием и после отгонки эфира и спирта остаток разгонялся в вакууме. Получено 10 г (выход 56,1%) 5-метил-1,5-диметокси-3-хлоргексена-2, т. кип. $58-59^\circ$ при 2 мм, n_D^{20} 1,4700; d_4^{20} 1,0153. MR_D найдено 52,36, вычислено 52,44.

Найдено %: С 56,21; Н 8,77

$C_8H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: С 56,10; Н 8,83.

5-Метил-1,5-диэтокси-3-хлоргексен-2 (XVI, $R=C_2H_5$). В колбу помещаются 21,2 г порошкообразного едкого кали и 100 мл сухого этилового спирта. К последнему по каплям в течение 30 минут добавлялся 41 г трихлорида (XI). Реакционная смесь обработана, как описано в предыдущем опыте. Получено 16,3 г (выход 41,02%) 5-метил-1,5-диэтокси-3-хлоргексана-2, т. кип. $72-73^\circ$ при 3 мм, n_D^{20} 1,4730; d_4^{20} 1,0318. MR_D найдено 59,95, вычислено 60,68.

Найдено %: Cl 16,00; 15,89

$C_{11}H_{21}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 16,02.

5-Метил-1,5-диацетокси-3-хлоргексен-2 (XVII). В колбу помещалось 10 г ацетата натрия, 50 мл ледяной уксусной кислоты и 10 г трихлорида (XI). Смесь нагревалась на бане Вуда в течение 24 часов при $85-90^\circ$. Затем нейтрализована содой, экстрагирована эфиром, высушена сернистым магнием, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме. Получено 5 г (остаток 1,5 г) 5-метил-1,5-диацетокси-3-хлоргексена-2 (XVII). Выход 45,4%, т. кип. $89-91^\circ$ при 4 мм, n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,0798. MR_D найдено 63,33, вычислено 60,71

Найдено %: Cl 14,98

$C_{11}H_{17}O_4Cl$. Вычислено %: Cl 14,28.

Гидролиз 5-метил-1,5-диацетокси-3-хлоргексена-2. В колбу помещено 143 мл 10%-ного спиртового раствора едкого натра и 20 г диацетата (XVII). Смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение 5 часов и оставлена на ночь. Спирт отогнан, реакционная смесь экстрагирована эфиром, высушена сернистым магнием и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме.

Получено 11,2 г (выход 84,8%) 5-метил-1,5-диоксн-3-хлоргексена-2 (XVIII) с т. кип. 78—80°, при 2 мм, n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 1,0287. MR_D найдено 42,36, вычислено 41,9.

Найдено %: Cl 21,40; 21,02
 $C_7H_{13}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 21,5.

В ы в о д ы

1. Исследован порядок присоединения хлористого водорода к винилизопропенилацетилену, диметилвинилэтинилкарбинолу и диметилвинилэтинилхлорметану в присутствии разных катализаторов.

2. Показано, что присоединение первой молекулы хлористого водорода к винилизопропенилацетилену происходит по электрофильному механизму в положении 1,2 по замещенной винильной группе.

3. Гидрохлорированием диметилвинилэтинилкарбинола и винилизопропенилацетилена в присутствии хлористого алюминия при 60—70° образуется 1,3,5-трихлор-5-метил-2-гексен.

4. Изучены некоторые превращения полученных дихлоридов и трихлорида.

Институт органической химии
 АН АрмССР

Поступило 3 XI 1962

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Օ. Բադանյան և Գ. Ա. Մուսախանյան

ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում XXXVIII: Վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի, դիմերիլվինիլէթիլկարբինոլի և դիմերիլվինիլէթիլքլորմեթանի ճեղքաջրացումը սառեբեր կառավիգատորների ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ո ռ մ

Վինիլացետիլենային և դիվինիլացետիլենային սխտեմների հիդրոքլորացմանը նվիրված են բաղմամբիլ աշխատանքներ: Ներկա հաղորդումը վերաբերվում է վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի, դիմերիլվինիլէթիլկարբինոլի և դիմերիլվինիլէթիլքլորմեթանի ու քլորաջրածնի փոխազդեցության ուսուցիչի ուսումնասիրությանը: Ցույց է արված, որ քլորաջրածնի առաջին մոլեկուլը միանում է վինիլիզոպրոպենիլացետիլենի տեղակալված վինիլ խմբին, ապա՝ էլեկտրոֆիլ մեխանիզմով, իսկ դիմերիլվինիլէթիլկարբինոլի դեպքում նախ ընթանում է հիդրոքսիլ խմբի տեղակալում՝ քլորի առումով, ապա ստացված դիմերիլվինիլէթիլքլորմեթանին միանալով երկրորդ մոլեկուլ քլորաջրածնին առաջանում են համապատասխան իզոմեր դիքլորիդներ, որոնք որոշ պայմաններում իզոմերանում են: Ապացուցվել է, որ նշված միացությունների հիդրոքլորացման ժամանակ ($AlCl_3$ -ի ներկայությամբ) լավ ելքով ստացվում է նաև արիքլորիդ: Վերջինս ստացվում է նաև միջանկյալ դիքլորիդների հիդրոքլորացումից: Ուսումնասիրված են ինչպես դիքլորիդների, նույնպես և արիքլորիդի մի շարք փոխարկման ուսուցիչներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *D. D. Coffman, J. A. Niewland, W. H. Carothers*, J. Am. Chem. Soc. **55**, 2048 (1933), *А. Е. Акопян*, ЖПХ **27**, 639 (1954).
2. *И. Н. Назаров, Я. М. Ямбиков*, Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 66; *И. Н. Назаров, Я. М. Ямбиков, М. В. Куварзина*, Изв. АН СССР, ОХН **1942**, 135.
3. *И. Н. Назаров, А. И. Кахнишвили, В. Ф. Рябченко*, Сб. статей по общей химии, **2**, 913 (1953).
4. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян*, Изв. АН АрмССР, ХН **11**, 415 (1958).
5. *С. А. Вартамян, Ш. Q. Бадаян*, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 231 (1962).
6. *С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, В. Н. Жамагорцян*, Изв. АН АрмССР, ХН **14**, 139 (1961).
7. *А. Л. Клебанский, Д. М. Красинская, Л. Г. Сафонова*, ЖОХ **18**, 1231 (1946).
8. *А. А. Петров, Ю. И. Порфирьева*, ЖОХ, **30**, 1818, (1960).
9. *И. Н. Назаров*, Изв. АН СССР, ОХН **1938**, 683.
10. *С. А. Вартамян, С. Г. Мацюян, Г. А. Мусаханян*, Изв. АН АрмССР, ФМЕТ **9**, 29 (1956).
11. Словарь орг. соединений **1**. ИЛ, Москва, 1949, 884.