

## ПРИСОЕДИНЕНИЕ $\alpha$ -ХЛОРЕФИРОВ К 4-МЕТИЛ-5,6-ДИГИДРО-2Н-ПИРАНУ И НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 15 XII 1982

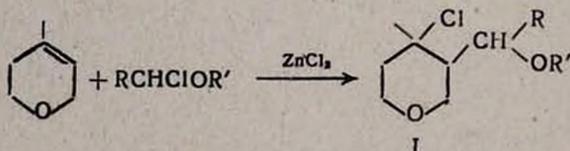
Изучено взаимодействие  $\alpha$ -хлорэфиров с 4-метил-5,6-дигидро-2Н-пираном. Показано, что дегидрохлорирование полученных аддуктов протекает региоселективно согласно представлениям о *p*-эффекте и в основном образуются 3-замещенные 4-метил-3,6-дигидро-2Н-пираны (III). Показано, что преимущественное образование олефинов III является следствием двойного содействия *p*-электронов атомов кислорода боковой цепи и цикла.

Табл. 3, библиограф. ссылок 6.

4-Метил-5,6-дигидро-2Н-пиран (МДГП) как модельный пример большого ряда доступных 4-метилдигидропиранов [1] в последние годы стал объектом присоединения различных электрофильных реагентов [2].

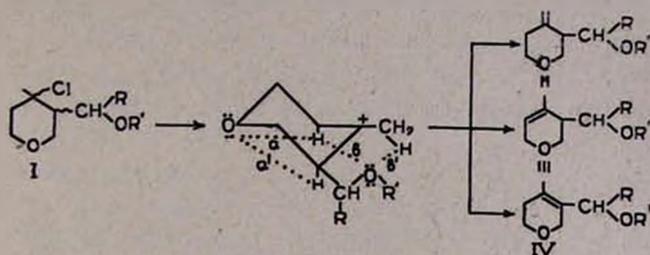
В продолжение наших поисков в области химии ди- и тетрагидропиранов в настоящем сообщении описаны результаты присоединения  $\alpha$ -хлорэфиров к МДГП и дегидрохлорирования полученных аддуктов. Эти реакции нас заинтересовали по двум причинам: при успешном исходе удалось бы на основе исключительно доступных исходных соединений получить функционально замещенные полупродукты, пригодные для получения душистых веществ ди- и тетрагидропиранового ряда, кроме того, эти аддукты могли послужить модельными примерами для выяснения влияния двух *p*-электронных центров на региоселективность дегидрохлорирования.

Исследования показали, что алкилирование  $\alpha$ -хлорэфиров действием МДГП успешно протекает в присутствии каталитических количеств хлористого цинка с образованием аддуктов I.



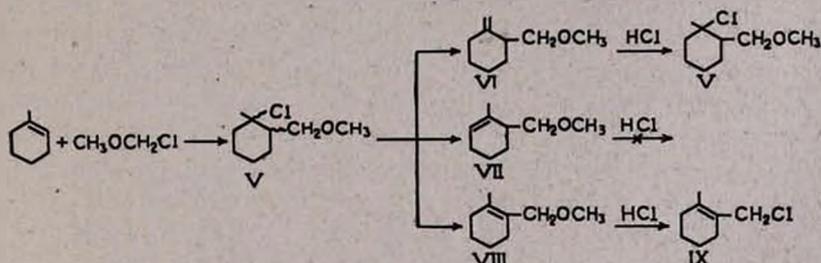
Согласно классическим представлениям, дегидрохлорирование молекул типа I водными или спиртовыми щелочами должно идти через промежуточное образование тетрагидропиранильного карбокатиона и привести к преимущественному образованию 3-замещенных 4-метил-5,6-дигидропиранов (IV). В то же время не исключалось [3], что наличие в боковой цепи *p*-орбиталей алкоксиальной группы в удобном для взаимодействия положении с протонами 5-ого положения (b) и 4-метильной

группы (b') системы приведет к изменению региоселективности дегидрохлорирования по сравнению с ожидаемым по классической теории [4]. Действительно, дегидрохлорирование привело к смеси дигидропиранов, ожидаемой согласно представлениям о *p*-эффекте—в основном образовались 3-замещенные 4-метил-3,6-дигидро-2H-пираны (III).

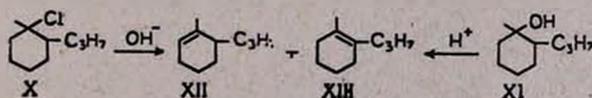


В свете вышеизложенных данных интересно было выяснить, является ли преимущественное образование олефинов III следствием двойного содействия *p*-орбиталей атомов кислорода боковой цепи и цикла или только одного из них. Судя по тому, что доля олефинов II всегда составляла 5—15% против 50—70% для олефинов III, надо полагать, что влияние *p*-электронов гетероцикла играет решающую роль в определении направления дегидрохлорирования рассматриваемых систем.

В этом аспекте довольно любопытные данные были получены при дегидрохлорировании аддукта хлорметилового эфира с 1-метилциклогексеном (V). Было показано, что последний при дегидрохлорировании образует смесь трех олефинов (ГЖХ) VI, VII, VIII в соотношении 10 : 45 : 45. При встряхивании этой смеси олефинов с соляной кислотой соединения, соответствующие первому и третьему пикам, легко реагируют: при этом образуются хлорид V (ГЖХ) и низкокипящее соединение IX. Видимо, в этих условиях олефин VI (минорный компонент) гидрохлорируется, а VIII, как аллиловый эфир, расщепляется аналогично [5].



Полученное соотношение VI—VIII свидетельствует о значительной роли *p*-эффекта соседней группы, хотя говорит и о существовании небольшой доли пути стабилизации по Зайцеву. Для достоверности этого заключения нами синтезирован углеводородный аналог хлорида V (X) и подвергнут дегидрохлорированию. Как и следовало ожидать [4], дегидрохлорирование X так же, как и дегидратация соответствующего спирта XI, приводит в основном к четырехзамещенным олефинам XII и XIII в соотношении 7,6 : 92,4.



## Экспериментальная часть

Чистоту и идентичность полученных продуктов контролировали ГЖХ на приборе ЛХМ-8Д с катарометром на набивных колонках длиной 2 м и диаметром 3 мм, наполненных 10% ПЭГ 20000 на инертоне и 7% апиезона М на хроматоне N-AW. Температура разделения 130, 150, 180°, скорость газа-носителя (гелий) 50—60 мл/мин.

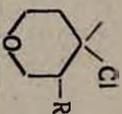
ИК спектры сняты на приборах UR-20 и ИКС-14А, ПМР спектры — на «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. Стандартом служил ТМС.

**Синтез 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропиранов.** В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 0,1 моля МДГП, 0,1 г  $ZnCl_2$  в 5 мл сухого ацетона и в течение 30—40 мин добавляют 0,1 моля  $\alpha$ -хлорметилалкилового эфира при 0+5°. Смесь выдерживают при этой температуре 6 ч. Затем нейтрализуют 15 мл 10% водного раствора поташа, экстрагируют эфиром, высушивают над  $MgSO_4$ . Эфир отгоняют и перегонкой получают 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропираны. Выходы, некоторые физико-химические константы и данные элементного анализа приведены в табл. 1.

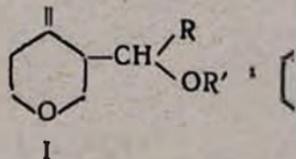
**Дегидрохлорирование 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропиранов.** К 0,15 моля 25% спиртового раствора едкого кали, нагретого до 75—80°, при перемешивании добавляют 0,1 моля 3-алкоксиметил-4-метил-4-хлортетрагидропирана. Нагревание продолжают 0,5 ч, обрабатывают водой, экстрагируют эфиром, высушивают над  $CaCl_2$ . Эфир отгоняют и разгонкой в вакууме выделяют смесь дигидропиранов, выходы и некоторые физико-химические характеристики которых приведены в табл. 2 и 3.

**1-Метил-2-метоксиметил-1-хлорциклогексан (V).** В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 12 г (0,12 моля) 1-метилциклогексена-1, 0,1 г  $ZnCl_2$  в 5 мл сухого ацетона и в течение 30—40 мин добавляют 9,6 г (0,12 моля) метилхлорметилового эфира при 0+5°. Смесь выдерживают при этой температуре 5 ч, затем нейтрализуют 10% водным раствором поташа, экстрагируют эфиром, сушат над  $CaCl_2$ . Отгоняют эфир и перегонкой в вакууме получают 7,1 г (33%) V с т. кип. 91—93°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4740,  $d_4^{20}$  1,0228. Найдено %: С 60,87; Н 9,56; Cl 19,68.  $C_6H_{11}OCl$ . Вычислено %: С 61,18; Н 9,63; Cl 20,11. ПМР спектр,  $\delta$ , м. д.: 1,42 с (3H), 1,1—2,1 м (2H), 3,2 с (3H), 3,6 д (2H).

**Дегидрохлорирование V.** В колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 4,6 г (0,03 моля) алкоголята, полученного из диэтиленгликоля и КОН, нагретого до 75—80°. Добавляют по каплям 5,5 г (0,03 моля) V, выдерживают при этой температуре 0,5 ч, обрабатывают водой, экстрагируют эфиром и сушат над  $CaCl_2$ . Удаляют эфир и перегонкой получают 1,9 г (44%) смеси VI—VIII в соотношении 10 : 45 : 45 (ГЖХ). Т. кип. 65—67°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4680,  $d_4^{20}$  0,9130. Найдено %: С 76,86; Н 11,27.  $C_6H_{16}O$ . Вычислено %: С 77,14; Н 11,42. В ИК спектре имеются харак-

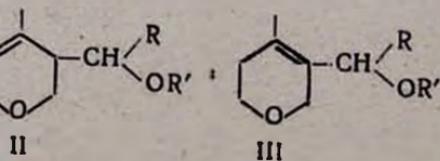


R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	C, %		H, %		Cl, %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>	71	107—110/22	1,4730	1,0934	53,25	53,78	8,66	8,40	19,25	19,88
CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	75	113—116/20	1,4672	1,0877	56,20	56,10	9,05	8,83	18,27	18,44
CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	80	123—126/18	1,4664	1,0318	58,36	58,11	9,15	9,20	17,08	17,19
изо-CH <sub>2</sub> OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	85	113—115/12	1,4632	1,0298	58,28	58,11	9,22	9,20	17,15	17,19
CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	87	132—135/13	1,4651	1,0218	60,07	59,86	9,45	9,52	16,20	16,09
изо-CH <sub>2</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	93	138—140/17	1,4650	1,0851	59,95	59,86	9,48	9,52	15,98	16,09
CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	85	138—140/17	1,4650	1,0016	61,60	61,40	9,75	9,80	15,00	15,13
изо-CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	92	145—147/19	1,4649	0,9981	61,56	61,40	9,69	9,80	15,20	15,13
CH <sub>2</sub> OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	91	185—188/15	1,4590	0,8971	66,35	66,09	10,48	10,67	12,25	12,22
изо-CH <sub>2</sub> OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	76	96—97/12	1,4711	1,0622	55,90	56,10	8,90	8,83	18,56	18,44
CH(OCH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	66	101—103/12	1,4667	0,9690	60,01	59,86	9,30	9,52	16,20	16,09
изо-CH(OCH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	70	105—107/13	1,4733	0,9660	60,10	59,86	9,45	9,52	16,05	16,09
CH(OCH <sub>3</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	77	110—112/15	1,4697	0,9409	61,56	61,40	9,64	9,80	15,15	15,13
изо-CH(OCH <sub>3</sub> )C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	71	107—108/14	1,4712	0,9379	61,60	61,40	6,58	9,80	15,25	15,13
	81	132—135/16	1,4966	1,2576	50,31	50,20	6,67	6,69	29,55	29,70

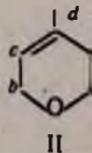
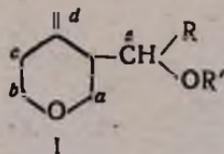


R	R'	Выход, %	Т. кип., °С/мм	$n_D^{20}$
H	CH <sub>3</sub>	67	68—69/10	1,4632
H	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub>	77	93—95/10	1,4590
H	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	77	85—86,13	1,4595
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	60	108—109/11	1,4596
H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	69	128—130/14	1,4604
H	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	60	121—123/13	1,4600
H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	74	189—191/16	1,4590
H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	50	91—93/11	1,4570
H	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69	107—109/13	1,4562
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	57	104—105/11	1,4685
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	71	110—111/15	1,4718
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	60	94—96/10	1,4720
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	58	110—112/14	1,4623
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	70	78—79/12	1,4636

Таблица 2

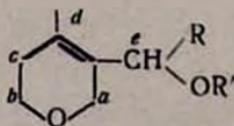
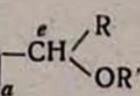


$d_4^{20}$	Соотношение I : II : III	C, %		H, %	
		найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
0,9760	12,3 : 55,1 : 32,6	67,95	67,60	9,67	9,85
0,9502	17,5 : 56,1 : 26,3	66,11	65,88	10,32	10,58
0,9640	14,3 : 64,2 : 21,5	69,53	69,23	10,12	10,25
0,9390	13,4 : 53,5 : 33,1	71,56	71,74	10,95	10,87
0,9298	10,7 : 46,5 : 42,8	72,65	72,72	11,23	11,11
0,9318	8,9 : 71,9 : 19,2	72,81	72,72	11,05	11,11
0,9065	—	75,82	75,59	11,67	11,81
0,9439	10,3 : 59,8 : 29,9	65,96	65,88	10,45	10,58
0,9314	7,3 : 62,8 : 29,9	72,08	71,74	10,53	10,87
0,9423	17,6 : 52,9 : 29,5	72,95	72,72	10,95	11,11
0,9492	18,2 : 68,2 : 13,6	72,68	72,72	11,32	11,11
0,9586	10,5 : 75,6 : 13,9	72,05	71,74	10,65	10,87
0,9420	20,7 : 67,2 : 12,1	71,98	71,74	10,72	10,87
0,9698	23,8 : 57,2 : 19,0	69,54	69,23	10,09	10,25



R	R'	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub>
H	CH <sub>3</sub>	3,4 м (2H)	3,4 м (2H)	5,2 м (1H)
H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3,3 м (2H)	3,78 м (2H)	5,25 м (1H)
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,2 м (2H)	3,75 м (2H)	5,25 м (1H)
H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3,3 м (2H)	3,83 м (2H)	5,28 м (1H)
H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3,3 м (2H)	3,75 м (2H)	5,22 м (1H)
H	<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	3,3 м (2H)	3,65 м (2H)	5,15 м (1H)
H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	3,4 м (2H)	3,98 м (2H)	5,4 м (1H)
H	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3,3 м (2H)	3,78 м (2H)	5,3 м (1H)
H	<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3,35 м (2H)	3,85 м (2H)	5,35 м (1H)
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	3,35 м (2H)	3,87 м (2H)	5,38 м (1H)
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	3,35 м (2H)	3,88 м (2H)	5,38 м (1H)
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	3,3 м (2H)	3,9 м (2H)	5,4 м (1H)
<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	3,4 м (2H)	3,95 м (2H)	5,45 м (1H)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,35 м (2H)	3,95 м (2H)	5,45 м (1H)

Таблица 3



III

$H_d$ (I)	$H_d$ (II+III)	$H_e$	Протоны в R	Протоны в R'
4,4 д (2H)	1,46 д (6H)	3,4 м (1H)		3,05 с (3H)
4,55 д (2H)	1,5 д (6H)	3,35 м (1H)		0,7 т (3H)
4,51 д (2H)	1,45 д (6H)	3,3 м (1H)		0,88 т (3H)
4,55 д (2H)	1,55 д (6H)	3,3 м (1H)		0,78 н. т (3H)
4,5 д (2H)	1,5 д (6H)	3,3 м (1H)		0,7 н. т (3H)
4,45 д (2H)	1,5 д (6H)	3,3 м (1H)		0,55 д (6H)
4,7 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,4 м (1H)		0,9 н. т (3H)
4,6 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,3 м (1H)		1,09 д (6H)
4,45 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,35 м (1H)		0,88 д (6H)
4,65 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,35 м (1H)	0,82 д (6H)	3,2 с (3H)
4,65 у. с (2H)	1,65 д (6H)	3,35 м (1H)	0,85 н. т (3H)	3,2 с (3H)
4,7 у. с (2H)	1,7 д (6H)	3,3 м (1H)	0,9 т (3H)	3,28 с (3H)
4,7 у. с (2H)	1,7 д (6H)	3,4 м (1H)	0,9 д (6H)	3,3 с (3H)
4,7 у. с (2H)	1,7 д (6H)	3,35 м (1H)	1,05 д (3H)	3,21 с (3H)

терные поглощения в областях 1100—1200 (COC), 1640, 1660  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

*1-Пропилциклогексанон-2*. В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 150 мл 4-метилентетрагидропирана (МТГП) и 56 г (1 моль) КОН. Смесь нагревают до 90°, перемешивают при этой температуре 15 мин, затем понижают температуру до 15° и добавляют 98 г (1 моль) циклогексанона. Далее добавляют 62 г (0,5 моля) бромистого пропила с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 25°. Реакционную массу обрабатывают мелкоколотым льдом, экстрагируют эфиром и сушат над  $\text{MgSO}_4$ . После разгонки получают 8,1 г (1,5%) продукта с т. кип. 90—92°/16 мм,  $n_D^{20}$  1,4560,  $d_4^{25}$  0,9140. Лит. данные, т. кип. 83—84°/13 мм,  $n_D^{25}$  1,4558,  $d_4^{25}$  0,9143 [6].

*1-Метил-2-пропилциклогексанол-1 (XI)*. Из 8 г (0,06 моля)  $\alpha$ -пропилциклогексанона, 14,4 г (0,1 моля) йодистого метила и 2,5 г Mg получают 6,7 г (71%) продукта с т. кип. 88—90°/14 мм,  $n_D^{20}$  1,4670,  $d_4^{20}$  0,9094. В ИК спектре имеется характерное поглощение в области 3000—3400  $\text{cm}^{-1}$  (ОН). Найдено %: С 76,65; Н 12,92.  $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$ . Вычислено %: С 76,92; Н 12,82.

*Смесь 2-метил-3-пропилциклогексена-1 (XII) и 1-метил-2-пропилциклогексена-1 (XIII)*. В колбу, снабженную аппаратом Дина-Старка, помещают 1,8 г (0,0115 моля) XI, 20 мл бензола и 0,001 г TsOH. Смесь нагревают 8 ч, отгоняют бензол и перегонкой выделяют 1,1 г (70%) продукта. Т. кип. 59°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4652,  $d_4^{20}$  0,8337. Найдено %: С 86,33; Н 13,12.  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ . Вычислено %: С 86,95; Н 13,05. По ГЖХ и ПМР, соотношение XII : XIII = 7,6 : 92,4. ПМР спектр,  $\delta$ , м.д.; 0,85 иск. т. (3H), 1,52 с (3H), 5,28 м (1H). ИК спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 1660, 1680 (C=C).

*1-Метил-2-пропил-1-хлорциклогексан (X)*. Из 3,5 г (0,022 моля) XI получают 3,2 г (84%) продукта с т. кип. 87—89°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4712,  $d_4^{20}$  0,9513. Найдено %: С 68,31; Н 10,78; Cl 19,92.  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Cl}$ . Вычислено %: С 68,76; Н 10,88; Cl 20,34. Дегидрохлорированием X получают смесь XII и XIII в соотношении 7,6 : 92,4, которая по ГЖХ идентична смеси, полученной из XI.

**$\alpha$ -ՔԼՈՐԵԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ 4-ՄԵԹԻԼ-5,6-ԴԻԶԻԴԻՐՈ-2H-ՊԻՐԱՆԻՆ ԵՎ ՄՏԱՑՎԱՄ ԱՐԳԱՄԻՔՆԵՐԻ ԴԵԶԻԴԻՐՈՔԼՈՐԱՑՄԱՆ ՌԵԳԻՈՂՆՏՐՈՂԱԿԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ ՄԻ ՔԱՆԻ ՀԱՐՑԵՐ**

Ա. Ս. ԱՌԱՔԱՆՅԱՆ, Ա. Ի. ԴՎՈՐՅԱՆՉԻԿՈՎ Լ Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է  $\alpha$ -քլորեթերների և 4-մեթիլ-5,6-դիհիդրո-2H-պիրանի փոխազդեցությունը: Ցույց է տրված, որ ստացված արգամիքների դեհիդրոզիրացումն ընթանում է ռեգիոսեλεκտիվ, համաձայն ք-էֆեկտի մասին եղած պատկերացումների, հիմնականում բերելով 3-տեղակալված 4-մեթիլ-3,6-դիհիդրո-2H-պիրանների (III): Ցույց է տրված, որ III օլեֆինների գերազասելի առաջացումն օղակի և կողմնային շղթայի թթվածնի ատոմների ք-էլեկտրոնների կրկնակի ազդեցության հետևանք է:

# ADDITION OF $\alpha$ -CHLOROETHERS TO 4-METHYL-5,6-DIHYDRO-2H-PYRAN AND SOME QUESTIONS OF REGIOSELECTIVITY OF THE DEHYDROCHLORINATION OF REACTION OF THE ADDUCTS

A. S. ARAKELIAN, A. I. DVORIANCHIKOV and A. A. GUEVORKIAN

The interaction between  $\alpha$ -chloroethers and 4-methyl-5,6-2H-pyran has been investigated. It has been shown that the dehydrochlorination of the adducts thus obtained proceeds regioselectively, according to *p*-effect conceptions leading mainly to 3-substituted-4-methyl-3,6-dihydro-2H-pyrans. The preferable formation of olefins has been shown to be due to the double influence of the *p*-electrons of both the ring and the side-chain oxygens.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. К. Огородников, Г. С. Идлис, Производство изопрена, Изд. «Химия», Л., 1973.
2. А. А. Геворкян, Н. М. Хизанцян, П. И. Казарян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 167; А. А. Геворкян, Н. М. Хизанцян, П. И. Казарян, А. С. Аракелян, Г. А. Паносян, ХГС, 1981, 1025; А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 1034 (1976).
3. А. А. Геворкян, Г. Г. Токмаджян, С. М. Косян, Арм. хим. ж., 32, 57 (1979).
4. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, Изд. «Мир», М., 1977 г.
5. С. F. Garbers, J. A. Steenkamp, H. E. Vlsagie, TL-1975 (43), 3735.
6. Beilst., 7, II, 30.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 1, стр. 51—52 (1984 г.)*

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.14+541.124

### О ФОТОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТРИЭТИЛАМИНА С ХЛОРОФОРМОМ

Ш. А. МАРКАРЯН и Н. М. БЕЙЛЕРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 II 1983

В предыдущих работах методом химической поляризации ядер (ХПЯ) нами были исследованы фотохимические реакции триэтиламина (ТЭА) с тетрахлоруглеродом, бромтрихлорметаном и гексахлорэтаном, протекающие с образованием ион-радикалов и радикалов. Было показано, что при этих реакциях происходит дегидрирование ТЭА с образованием *N,N*-диэтилвиниламина. Одновременно с этим имеет место дегалогенирование галогеноалкана [1].

Полученные нами данные о фотохимической реакции между ТЭА и хлороформом показывают, что она также протекает с дегидрированием ТЭА и отщеплением атома хлора от хлороформа с образованием дихлорметана.