

ADDITION OF α -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 α -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. C. 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].

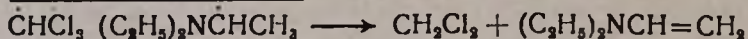
Полученные нами данные о фотохимической реакции между ТЭА и хлороформом показывают, что она также протекает с дегидрированием ТЭА и отщеплением атома хлора от хлороформа с образованием дихлорметана.

Известно, что в системе ТЭА—хлороформ, несмотря на наличие водородной связи $(C_2H_5)_3N \cdots HCCl_3$, имеет место образование донорно-акцепторного комплекса за счет переноса заряда (КПЗ) от азота аммина к одному из атомов хлора хлороформа. Образование КПЗ между хлороформом и ТЭА проявляется в УФ спектрах сдвигом первой абсорбционной полосы в длинноволновую область ($270 \leq \lambda \leq 300 \text{ нм}$) [2].

Кроме дихлорметана (ГЖХ), в продуктах реакции обнаружен гидрохлорид триэтиламина, который по ходу реакции осаждается в виде хлопьев. Одновременно в продуктах реакции в результате превращений первичного продукта N,N-диэтилвиниламина образуется полимер с системой сопряжения связей, который был выделен и идентифицирован. Это обуславливает появление темно-коричневой окраски растворов после облучения [1].

В спектрах ПМР реакционных растворов образование соли проявляется уширением и искажением квартета CH_2 группы ТЭА.

На основании проведенных исследований можно предположить, что фотолиз комплекса ТЭА-хлороформ протекает диспропорционированием радикальной пары



аналогично механизму, предложенному ранее [1].

Следует отметить, что в системе ТЭА—дихлорметан дихлорметан также подвергается дехлорированию, т. е. ТЭА действует в качестве дехлорирующего агента в жидкой фазе и может превратить галогеноалканы в соответствующие алканы.

Таким образом, при исследовании реакций, протекающих в системах с участием ТЭА и растворителя-галогеноалкана, необходимо учитывать возможность их взаимодействия под действием света.

Экспериментальная часть

Облучение образцов было проведено с помощью ртутно-кварцевой лампы среднего давления ПРК-2М мощностью 375 Вт. Реакция проводилась в кварцевой колбе в инертной атмосфере, в метаноле и в отсутствие растворителя. Конц. соотношение ТЭА/ $CHCl_3 = 1:1$, время облучения 1 ч. Спектры ПМР сняты на приборе «Hitachi-Perkin-Elmer R 20B» с рабочей частотой 60 МГц.

ГЖХ анализ продуктов на наличие дихлорметана проводили на приборе ЛХМ-8МД, катарометр, колонка (3 мм×2 мм), 3% ОУ-17 на хромосорбе (0,16—0,20 мм) при $T_{кол} = 40^\circ$, $T_{исп} = 120^\circ$, расход гелия 40 мл/мин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш. А. Маркарян, ЖОрХ, 18, 252 (1982); 19, 1553 (1983); Арм. хим. ж., 35, 281 (1982).
2. D. P. Stevenson, G. M. Copplinger, J. Amer. Chem. Soc., 84, 149 (1962).