

Физико-химические константы и данные анализов соединений IV—IX приведены в табл. 1, а данные пикратов и гидрохлоридов—в табл. 2.

Таблица 2

Соли соединений IV—IX

Соединение	Пикраты IV—IX				Гидрохлориды VII—IX		
	R	т. пл., °C	N, %		т. пл., °C	Cl, %	
			найдено	вычислено		найдено	вычислено
IV	C ₄ H ₉	202	14,50	14,98	—	—	—
V	C ₅ H ₁₁	195	14,10	14,49	—	—	—
VI	C ₆ H ₁₃	203	14,10	14,09	—	—	—
VII	C ₄ H ₉	218	13,50	13,14	232	14,89	15,20
VIII	C ₅ H ₁₁	216	13,31	12,93	240	14,25	14,76
IX	C ₆ H ₁₃	212	13,12	10,73	244	14,01	14,34

В ИК спектре соединений IV—IX были обнаружены характерные частоты для лактонного карбонила (1770 см⁻¹). В ПМР спектре были обнаружены сигналы 1,25 м (CH₃), 2,1 м (CH₂ в лактоне), 1,5 сл. м. (CH в лактоне), 2,8 к (CH₂), 3,7 м. д. т. (NCH₂).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Г. Б. Амбарцумян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
2. Э. Г. Месропян, Э. В. Мартиросян, Г. Б. Амбарцумян, Э. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 36, 396 (1983).
3. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).
4. Э. Г. Месропян, Э. Т. Карапетян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 713 (1970).

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 201—204 (1985 г.)

УДК 542.944.7 : 547.313.2 : 547.539.141

ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ
МЕЖФАЗНОГО ПЕРЕНОСА

IV. ДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ ГАЛОИДПРОИЗВОДНЫХ
ЭТИЛЕНА И СТИРОЛА

К. Н. БАБАЯН, Л. С. АВАКЯН, Р. Г. КАРАПЕТАН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

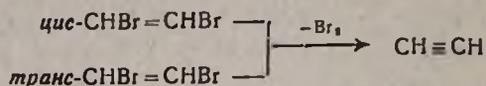
Поступило 26 I 1984

Ранее [1—3] было сообщено о дегаллоидировании насыщенных и ненасыщенных соединений в водной среде цинком с использованием ка-

тализаторов межфазного переноса. В продолжение этих работ изучено дегалондирование галондвиниловых соединений с целью получения ацетилен и его моно- и дигалондпроизводных.

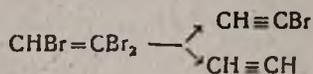
Известен классический способ получения ацетилен дегалондированием галондвиниловых соединений при помощи металлов в отсутствие растворителя. Лишь в редких случаях [4] этот способ имеет практическое значение. Такое значение имеет дегалондирование галондвиниловых соединений цинковой пылью в растворителях (ацетон, эфир, спирт) [5, 6]. Цинковая пыль особенно эффективна в спирте [7, 8]. Однако этот способ приводит к восстановительному дегалондированию во всех тех случаях, когда ожидаемый продукт—галогенацетилен.

Применение воды при дегалондировании галондвиниловых соединений в литературе не известно. Использование межфазного катализатора—катамина АБ дает возможность дегалондировать галондвиниловые соединения цинковыми стружками в воде. В отличие от галондалкилов галондвиниловые соединения дегалондируются в жестких условиях—при высоких температурах. Так, смесь *цис*- и *транс*-1,2-дибромэтиленов (0,75 : 1,0) при 80° дебромируется, образуя ацетилен с 54% выходом.

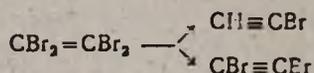


Хроматографический анализ показал, что скорость дебромирования *транс*-изомера намного больше, чем *цис*-изомера.

В аналогичных условиях из 1,1,2-трибромэтилена получен бром-ацетилен 94% чистоты (6% ацетилен—продукта восстановительного дегалондирования).



При дебромировании тетрабромэтилена реакция также сопровождается восстановительным дебромированием.



Бромацетилен идентифицирован в виде трибромэтилена, а дибромацетилен—тетрабромэтилена. В [4] дебромирование тетрабромэтилена осуществлено цинковой пылью в спирте и вместо ожидаемого дибром-ацетилен была получена смесь ацетилен и бромацетилен.

Дебромированием α,β -дибромстирола в аналогичных условиях нами получен фенилацетилен с выходом 85%. Отметим, что в известном способе [4] синтеза фенилацетилен из того же исходного соединения с применением цинковой пыли без растворителя выход фенилацетилен 50%

Для получения бромфенилацетилен дегалондированию подвергнут α,β,β -трибромстирол. В результате получена смесь бромфенилацетилен и фенилацетилен (71 : 29). С целью направить реакцию в сторону

образования фенилацетилену реакцию проводили с большим избытком цинка. Однако при этом также была получена смесь бромфенилацетилену и фенилацетилену в том же соотношении.

В аналогичных условиях *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтилену, трихлорэтилену, тетрачлорэтилену и α,β -дихлорстиролу не дехлорируются, а α,β -трихлорстиролу частично дехлорируется с образованием полимера.

Экспериментальная часть

Состав исходных и конечных продуктов реакции определяли на хроматографе «Цвет-102» (колонка 3000×4 мм, носитель—диатомитовый кирпич, ПЭГ-адионат 5% и ПЭГ-себацнат 5%). ИК спектры сняты на спектрофотометре ИКС-14.

Ацетилен. В колбу с обратным холодильником, соединенным с газометром, загружалось 4,0 г (0,12 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,1 г катамина АБ, 9,3 г (0,05 моля) 1,2-дибромэтилену (смесь *цис*- и *транс*-дибромэтилену в соотношении 0,75 : 1). Смесь перемешивалась при 80° 9 ч. Получено 0,6 мл (54%) ацетилену, индивидуальность которого подтверждена ГЖХ и ИКС.

Бромацетилен. Смесь 4,0 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,1 г катамина АБ и 13,25 г (0,05 моля) трибромэтилену перемешивалась при 90° 1,5 ч в атмосфере азота. В эвлевиковом приемнике, охлажденном до -60°, получено 3,95 г (75%) бромацетилену 94% чистоты (6% ацетилену).

Бромацетилен и дибромацетилен. В колбу с нисходящим холодильником, соединенным с приемником, заполненным хлороформным раствором брома, загружалось 2,0 г (0,03 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 15 мл воды, 0,05 г катамина АБ и 8,6 г (0,025 моля) тетрабромэтилену. Смесь перемешивалась при 90° 1 ч в атмосфере азота. После разгонки хлороформного раствора получено 2,15 г (25%) тетрабромэтилену с т. кип. 100°/15 мм, т. пл. 57—58° [9] и 1,0 г (15%) трибромэтилену с т. кип. 75°/15 мм, n_D^{20} 1,6024 [9].

Фенилацетилен. а) В колбу с дефлегматором и нисходящим холодильником, соединенным с приемником, загружалось 4,0 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,1 г катамина АБ, 0,1 г гидрохинону и 13,1 г (0,05 моля) α,β -дибромстиролу. Смесь перемешивалась 2 ч при 90°/525 мм. Получено 4,42 г (85%) фенилацетилену с т. кип. 49—50°/14 мм, n_D^{20} 1,5501 [9].

б) В аналогичных условиях в отсутствие катализатора получено 2,54 г (49%) фенилацетилену.

Фенилацетилен и бромфенилацетилен. а) Смесь 4,0 г (0,06 г-ат) свежеприготовленных цинковых стружек, 30 мл воды, 0,1 г катамина АБ, 0,1 г неозону Д и 17,05 г (0,05 моля) 1,2,2-трибром-1-фенилэтилену перемешивалась при 90°/525 мм 1,25 ч. Получено 2,8 г жидкости, представляющей собой по ГЖХ смесь фенилацетилену и бромфенилацетилену (29 : 71).

б) При проведении реакции при 70°/210 мм в течение 1,5 ч из такой же реакционной смеси получено 1,9 г жидкости, представляющей по ГЖХ смесь фенилацетилену и бромфенилацетилену (47 : 53).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабалян, Арм. хим. ж., 34, 866 (1981).
2. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабалян, Арм. хим. ж., 35, 776 (1982).
3. Г. А. Чухаджян, Р. Г. Карапетян, К. Н. Бабалян, Арм. хим. ж., 37, 116 (1984).
4. J. V. Nef, Lieb. Ann., 308, 264 (1899).
5. F. Straus, Lieb. Ann., 342, 190 (1905).
6. A. Michael, J. prakt. Chem., 46, 209 (1892); 52, 344 (1895).
7. A. L. Henne, W. G. Finegan, J. Am. Chem. Soc., 71, 298 (1949).
8. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 2504 (1952).
9. Свойства органических соединений, под ред. А. А. Потехина, Изд. «Химия», Л., 1984.

Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 204--205 (1985 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 124+547.314+661.185.23.3

ОБ 1:2 АДДУКТЕ ТРИБУТИЛФОСФИНА С ЭТОКСИАЦЕТИЛЕНОМ

Ранее нами было установлено, что трибутилфосфин с алкоксиацетиленами образует 1:1 аддукты, которым на основании данных физико-химических исследований было приписано строение трехчленных гетероциклических фосфоранов [1]. Полученные аддукты легко реагировали с электрофилами с образованием продуктов разрыва С-Р связи с высокими выходами [2].

В продолжение этих исследований найдено, что 1:1 аддукт этоксиацетилена с трибутилфосфином реагирует при комнатной температуре с этоксиацетиленом, переходя в 1:2 аддукт (А), идентифицированный определением молекулярного веса (эбуллиоскопически) и наличием системы сопряженных двойных связей согласно данным ИК спектра. Тот же продукт получен при непосредственном взаимодействии трибутилфосфина с двойным мольным количеством этоксиацетилена.

Полученные данные позволяют приписать аддукту А строение либо фосфобетайна с отрицательным зарядом на β -углеродном атоме, либо изомерного пятичленного гетероцикла с пятиквалентным атомом фосфора в цикле.

Интересные данные получены при изучении взаимодействия аддукта А с электрофилами. Реакции с бромистым водородом, аллилом и хлористым ацетиленом неожиданным образом привели к продуктам, получающимся при алкилировании этими же реагентами 1:1 аддукта трибутилфосфина с этоксиацетиленом [2], т. е. нуклеофильное замещение сопровождалось разрывом С—С связи. В отличие от этого с хлористой сулемой и бромистым этилом были получены продукты алкилирования без разрыва связей.