

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.14+541.124

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ДИАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ
С ПЕРХЛОРАЛКАНАМИ

Ш. А. МАРКАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 1 IV 1986

Ранее нами были изучены фотохимические реакции галогеналканов с третичными аминами [1]. Первичным актом этих реакций, протекающих по радикальному механизму, является образование комплекса с переносом заряда (КПЗ). В системе галогеналкан—диалкилэфир образование КПЗ маловероятно и рассматривается чисто электростатическое взаимодействие между ними [2]. Однако известно, что эти эфиры образуют КПЗ с кислородом, в результате чего их фотолитическое превращение происходит при $\lambda=254$ нм, тогда как фотолиз чистых (в отсутствие кислорода) диэтилового и дибутилового эфиров протекает при $\lambda=185$ нм [3]. В данном сообщении нами приводятся результаты фотохимических реакций диэтилового и дибутилового эфиров с тетрахлоруглеродом и гексахлорэтаном.

УФ облучение образцов проводили в плоскодонном кварцевом реакторе, снабженном барботером и обратным холодильником, при 25° в атмосфере аргона. Источником УФ излучения служила лампа ПРК-2М (375 Вт), расположенная горизонтально на дне зеркального осветительного лотка на расстоянии 20 см от дна прибора. Растворы приготовлены в избытке эфира (молярное соотношение 1 : 10) без использования растворителей. После 1 ч облучения были сняты спектры ЯМР- ^1H (TESLA BS-497, 100 МГц) реакционных растворов и проведен ГЖХ анализ продуктов: колонка (3 м.м. \times 2 м), 3% OV-17 на хромосорбе (0,16—0,20 м.м) при $T_{\text{хол}} = 40^\circ$, $T_{\text{исп}} = 150^\circ$, расход газа 40 мл/мин. В ЯМР- ^1H спектрах продуктов реакции $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ как с CCl_4 , так и с C_2Cl_6 , проявляются квартет при 5,63 м. д. (1H) и дублет при 1,72 м. д. (3H) с константой спин-спинового взаимодействия 5,6 Гц, которые характеризуют группировку OCHCH_2 в образовавшемся соединении



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCHCH}_2$. Одновременно в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{CCl}_4$ идентифици-



рован хлороформ (7,26 м. д.), а в системе $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} - \text{C}_2\text{Cl}_6$ —пентахлорэтан (6,15 м. д.). „Портретный“ ГЖХ анализ подтверждает наличие этих продуктов, выход которых не более 20%. При облучении систем $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} - \text{CCl}_4$ и $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{O} - \text{C}_2\text{Cl}_6$ образуются соответственно хлороформ и пентахлорэтан. Кроме того, для этих систем в ЯМР- ^1H спектрах отделяется триплет при 5,5 м. д., характеризующий группи-

ровку (ОСНСН₂—). Этот результат говорит о том, что в этих случаях

Cl

также имеет место образование α -хлорпроизводного эфира. Отметим, что все эти реакции сопровождаются выделением HCl. Из результатов можно полагать, что первичным актом является отщепление атома хлора, в результате разрыва связи C—Cl. Известно, что этот процесс протекает при $\lambda \geq 250$ нм [4].



Образовавшиеся частицы обуславливают радикально-цепной механизм с участием α -водорода эфиров. Взаимодействие радикала с молекулой и радикала с радикалом приводят к образованию выше идентифицированных продуктов реакции. В заключение отметим, что вышеизученные фотохимические реакции являются новыми примерами реакций, где проявляется участие α -водородов простых эфиров в химических превращениях [5].

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Ш. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 5, с. 281; 1984, т. 37, № 1, с. 51, ЖОрХ, 1983, т. 19, с. 1553.
2. Stevenson D. P., Coppinger G. M. — J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, № 1, p. 149
Sheridan J. P., Martire D. E., Tewari Y. B. — J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 94 p. 3294.
3. Sonntag von C., Heuland K., Schuchman H.-P., Weeke F., Janssen E. — J. C. S. Perkin Trans. 2, 1975, № 2, p. 171.
4. Окабе Х. — Фотохимия малых молекул: М., Мир, 1981, с. 351.
5. Общая органическая химия—М., Химия, т. 2, 1982, с. 346.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 335—337 (1987 г.)

УДК 615.214.31.012.1.076.9

СИНТЕЗ ДИГИДРОХЛОРИДОВ N-[1-МЕТИЛ-2-(β -ИНДОЛИЛ)- ЭТИЛ]ДИАМИНОПРОПАНОЛОВ

А. Б. САРКИСЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна
АН Армянский ССР, Ереван

Поступило 7 IV 1986

Ранее нами было показано, что производные триптамина, имеющие в структуре аминопропанольную группировку, обладают избирательным β_2 -адреноблокирующим действием [1]. С целью дальнейшего изучения связи химической структуры с биологическим действием синтезированы соединения II.