STRUCTURE AND PROPERTIES OF CHLORINATED POLYACETYLENE

M. M. DAVTIAN, H. R. MARTIROSSIAN, Sh. A. MARKARIAN, E. A. MOVSISSIAN and H. A. MATNISHIAN

It has been shown that the structure of chlorinated polyacetylene (CPA) immensely depends on conditions chlorination, so one can retrospect the properties of pristine polyacetylene (PA) when certain conditions of chlorination such as low temperature, inert solvent have been followed too.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Simionescu C. J., Percec V.* — Prog. Polym. Sci., 1982, v. 8, p. 133.
2. *Wegner G.* — Makromol Chem, 1981, v. 182, № 4, p. 1[illegible].
3. *Natta G., Mazzanti G., Corradini P.* — Atti. Accad. Naz. Lincei, 1958, v. 25, p. 3.
4. *Чухаджян Г. А., Носкова Н. Ф., Ростомян И. М.* — Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 7, с. 575.
5. *Ito T., Shirakawa H., Ikeda S.* — J. Polym. Sci, Chem. Ed. 1974, v. 12, p. 11.
6. *Lieser G., Wegner G., Muller W., Enkelmann V.* — Makromol Chem., Rapid Commun., 1980, v. 1, p. 621.
7. *Белами Л.* — ИК спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с. 53, 66, 68, 190, 469.
8. *Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р.* — Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., Химия, 1976, с. 237.
9. *Хаслам Дж., Виллис Г. А.* — Идентификация и анализ полимеров. М., Химия, 1971, с. 44.
10. *Горькова Н. С., Дьячковский Ф. С., Матковский Ф. С., Матковский П. Е.* — ВМС, 1978, Б 20, № 10, с. 774.
11. *Ронкин Г. М.* — Галоидированные полимеры—основные тенденции производства и применения. М., НИИТЭХИМ, 1980, с. 20.
12. *Матнишян А. А., Кобрянский В. М.* — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 7, с. 465.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 374—376 (1988 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.28+661.718.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЕТАЛЕЙ С ХЛОРДИ-*н*-ПРОПИЛБОРАНОМ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, М. А. ШЕЙРАНЯН, Е. А. САРКИСОВА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 XII 1986

В литературе имеется много работ, посвященных синтезу α-хлороэфиров из альдегидов и их производных. Так, известен метод Анри, заключающийся в насыщении галоидоводородами охлажденной смеси альдегида и спирта [1].

В одной из работ отмечается, что кетоны непригодны для получения хлороэфиров в условиях реакции Анри из-за крайней неустой-

чивости продуктов [2]. В соответствии с этим наша попытка синтезировать 2-хлор-2-метоксипропан из ацетона и метилового спирта оказалась безуспешной. В работе [3] сообщается о синтезе указанного хлороэфира взаимодействием диметилкеталя ацетона и треххлористого фосфора при температуре ниже 0°, однако не приводится никаких доказательств в пользу его строения. В [2] указывается на синтез 2-хлор-2-метокси- и 2-хлор-2-этоксибутанов, описанный в работе [4], но не приводится никаких данных о физико-химических константах и строении этих соединений, хотя для хлороэфиров иного строения эти данные приводятся.

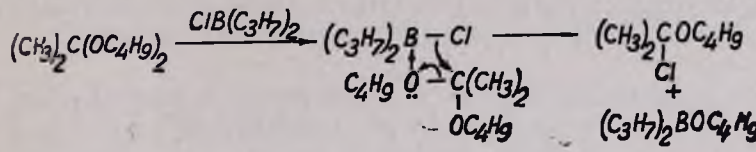
Исходя из вышеизложенного вопрос синтеза и даже существования α-хлороэфиров с атомом хлора, связанным с двумя углеводородными радикалами, можно считать открытым.

Нам казалось возможным осуществить синтез названных соединений с использованием ранее обнаруженной нами реакции получения хлороэфиров взаимодействием ацеталей с хлородиалкилборанами [5].

И действительно, было установлено, что дибутилкеталь ацетона образует с хлорди-*н*-пропилбораном после 24-часового стояния при комнатной температуре 2-хлор-2-бутоксипропан с выходом 49%.

Строение последнего установлено на основании данных ПМР, определением молекулярного веса (титрованием) и образованием с раствором 2,4-динитрофенилгидразина 2,4-динитрофенилгидразона ацетона. Вещество после 2-дневного стояния при комнатной температуре чернеет.

Образование 2-хлор-2-бутоксипропана при взаимодействии дибутилкеталя ацетона с хлорди-*н*-пропилбораном представляется нам протекающим согласно схеме, аналогичной предложенной ранее для реакции ацеталей с хлордиалкилборанами [5].



Сходное протекание реакции имеет место и в случае дибутилкеталя метилэтилкетона. Однако образовавшиеся продукты—2-хлор-2-бутоксибутан и бутоксиди-*н*-пропилборан—не удается рзделить перегонкой. Количество хлороэфира в смеси (55%) определено титрованием.

Отметим, что диоктилкеталь ацетона в аналогичных условиях реагирует лишь на 5%.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 *МГц*) в CCl_4, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометре UR-20.

Взаимодействие дибутилкеталя ацетона с хлорди-н-пропилбораном. К 6,0 *г* (0045 моля) хлорди-*н*-пропилборана, находящегося в колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и капельной

воронкой, маленькими порциями, поддерживая температуру смеси 30—35°, прибавлено 12,7 *г* (0,0675 моля) дибутилкеталя ацетона. По мере прибавления кеталя реакционная смесь принимает желтое, затем красное и снова желтое окрашивание. После 24-часового стояния реакционной смеси 2-кратной перегонкой получено 3,3 *г* (49%) 2-хлор-2-бутоксипропана с т. кип. 48—50°/15 *мм* n_D^{20} 1,4200. М (титрованием)—148, вычислено—150,5. ПМР спектр, δ, *м. д.*: 0,7—1,0 м (3H, $CH_2CH_2\underline{CH_3}$), 1—1,7 м (4H, $\underline{CH_2}CH_2CH_3$), 1,75 с (6H, CH_3), 3,4—3,8 т (2H, $\underline{OCH_2}$).

Вещество при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином образует 2,4-динитрофенилгидразон ацетона с т. пл. 127—128°, не дающий депрессии температуры плавления в смеси с известным образцом.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вацуро К. В., Мишенко Г. Л.* — Именные реакции в органической химии. М., 1976, с. 18.
2. *Summers L.* — Chem. Rev., 1955, v. 55, p. 301.
3. *Straus F., Weber H. J.* — Lib. Ann., 1932, B 493, S 101; Chem. Abstr., 1932, v. 27, № 1, p. 79.
4. *Chappell C. H.* — Jowa State Coll J. Sci, 1936, v. 11, p. 45. Chem. Abstr., 1937, v. 31, p. 13615.
5. *Л. Ш. Айриян, Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян* — Арм. хим. ж., 1979, т. 32, № 9, с. 725.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 376—379 (1988 г.)

УДК 547.233.3

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ФЕНИЛ-2-АЗА-1,3-БУТАДИЕНА С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ НУКЛЕОФИЛАМИ

Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА, Г. А. ПАНОСЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «Реахром», Ереван
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 VIII 1986

Ранее нами было установлено, что 1-фенил-2-аза-1,3-бутадиен (I) легко реагирует с метиловым спиртом с образованием продукта присоединения по винильной группе [1].

В настоящей работе исследовано взаимодействие соединения I с азотсодержащими нуклеофилами: метил-, диметил-, диэтиламинами, пиперидином, морфолином, гидразингидратом и фенилгидразином.

Проведенные исследования показали, что ход взаимодействия в сильной степени зависит от природы нуклеофила.

Так, реакция соединения I с метиламином привела в результате иминного обмена к метилимину бензальдегида с выходом 71%.