

2. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 9, с. 572.
3. Гукасян А. О., Галстян Л. Х., Гючов М. Г., Аветисян А. А.—ЖОрХ, 1989, т. 25, вып. 8, с. 1716.
4. Гукасян А. О., Гукасян Н. Т., Галстян Л. Х., Аветисян А. А.—Арм. хим. ж., 1992, т. 45, № 1—2, с. 79.
5. Neunhoeffer O., Sprunge A. — Ann., 1960, Bd. 632, № 1—3.
6. Torda A. — J. Org. Chem., 1957, v. 22, № 9, p. 1097.
7. Шахназарян Г. М.—Молекулярные перегруппировки при окислении галоидвинильных соединений. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук: Ереван, 1979, с. 38.
8. Беккер Р. А., Асратян Г. В., Даткин Б. Л.—ЖОрХ, 1973, т. 9, вып. 8, с. 1644.

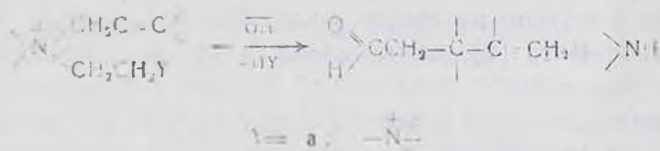
Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 151—152 (1994 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.435+314.2

2-ОКСИЭТИЛЬНАЯ ГРУППА В ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЯХ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ВИНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В РЕАКЦИИ ПЕРЕГРУППИРОВКИ-РАСЩЕПЛЕНИЯ

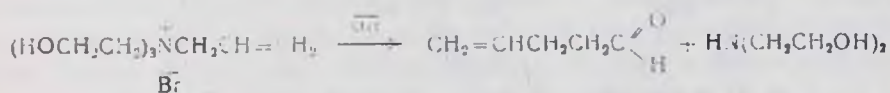
В начале 60-х годов было установлено, что четвертичные аммониевые соли (ЧАС), содержащие наряду с β,γ -непредельной потенциальную α,β -непредельную группу, подвергаются реакции перегруппировки-расщепления [1].



Посредством этой реакции можно получить различные оксосоединения, синтез которых иным путем затруднен.

Ранее было показано, что при водно-щелочном расщеплении ЧАС, содержащих наряду с аллильной группой 2-оксэтильную, с продуктами $\text{N}=\text{O}$ перехода получают также оксосоединения [2].

Было сделано предположение, что при увеличении количества 2-оксэтильных групп в молекуле ЧАС водно-щелочное расщепление последних приведет в основном к образованию оксосоединений в результате реакции перегруппировки-расщепления. И действительно, при взаимодействии трис(2-оксэтил)-аллиламмонийбромид с водной щелочью при 90—95° был получен пентен-4-аль (в виде продукта кротоновой конденсации) и диэтаноламин с высоким выходом (70—75%).



Пентен-4-аль, выделенный в виде продукта кротоновой конденсации, идентифицирован по температуре плавления 2,4-динитрофенилгидразона (110°), не дающего депрессии в смеси с известным образцом [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабаян А. Т. — ЖОрХ, 1982, т. 18, вып. II, с. 2442.
2. Торосян Г. О., Назаретян А. Х., Пашаян А. А., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 4, с. 227.
3. Инджикян М. Г., Айвазова Р. А., Овакимян М. Ж., Бабаян А. Т. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, т. 18, № 6, с. 560.

Г. О. ТОРОСЯН
А. Х. НАЗАРЕТЯН
А. П. АБАКЯН

Ереванский университет „Гրաչյա Ачарян“

Получено 29 IV 1994

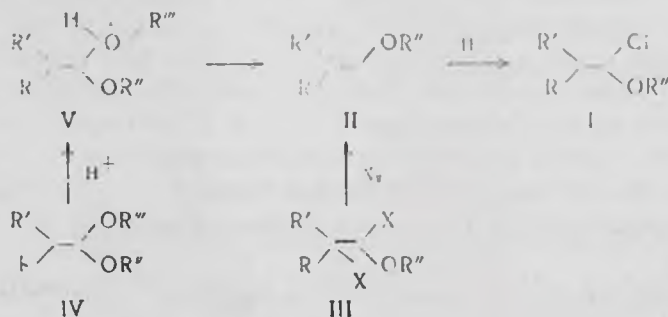
Армянский химический журнал, т. 47, № 1—3, стр. 152—153 (1994 г.)

УДК 547.27+547.451

УПРОЩЕННЫЙ СИНТЕЗ α,β -ДИГАЛОГЕНАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В ряду множества известных методов получения α,β -дигалогеналкиловых эфиров III наиболее общим и доступным является галогенирование α -хлоралкиловых эфиров I, в ходе которого происходит спонтанное дегидрохлорирование и последующее галогенирование промежуточного винилового эфира II [1].

Усмотрев в таком поведении α -хлорэфиров I признак проявления скрытого α -эффекта [2], мы предложили и экспериментально подтвердили существование аналогичной реакции у полуацеталей (эквивалентная смесь альдегида и спирта) и ацеталей IV. По всей видимости, столь высокая нуклеофугность гидроксильной и алкоксильной групп возникает по мере того, как происходит образование оксониевых соединений V, в которых это свойство оксониевых ионов не меньше, чем у хлора [3]. Необходимыми условиями получения высоких выходов эфиров III являются проведение реакции в присутствии CaCl_2 и разгонка продукта реакции сразу же по мере завершения галогенирования.



R, R' = H или алкил, R'' = алкил, R''' = H или алкил, X = Cl, Br