

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИЭТИЛФОСФИТА НАТРИЯ С ХЛОРИСТЫМ ДИМЕТИЛДИ(3-ХЛОР-2-БУТЕНИЛ)АММОНИЕМ

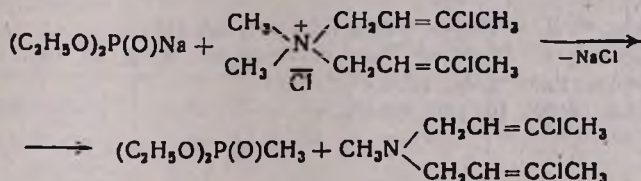
Л. Л. НИКОГОСЯН, К. А. НЕРСЕСЯН, Т. Я. САТИНА и М. Г. ИНДЖИКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван  
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 I 1983

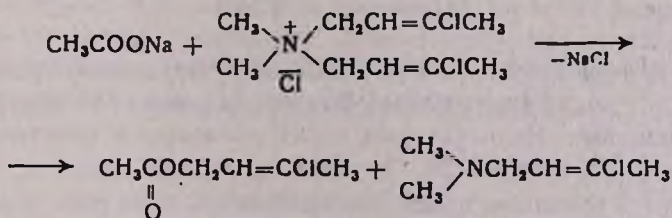
В ходе работ по синтезу и превращениям непредельных фосфонатов мы исследовали взаимодействие диэтилфосфита натрия с хлористым диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммонием. Известно, что последний широко применялся Бабаян с сотр. в реакциях C- и N-алкилирования [1—4].

Исходя из имеющихся аналогий и действующих электронных факторов можно было ожидать, что реакция приведет к образованию 0,0-диэтил-3-хлор-2-бутенилфосфоната и диметил-3-хлор-2-бутениламина. Однако неожиданным образом единственным фосфорсодержащим продуктом оказался 0,0-диэтилметилфосфонат с 62% выходом. Одновременно из аминных продуктов реакции был выделен метилди(3-хлор-2-бутенил)амин.



Строение фосфоната подтверждено физико-химическими методами анализа, а также встречным синтезом (по ГЖХ).

Причину различного поведения указанной аммониевой соли по отношению к ранее изученным нуклеофилам и диэтилфосфиту натрия можно было искать в ионном строении последнего. Однако поставленные опыты показали, что со сходно построенным ацетатом натрия та же соль реагирует исключительно по 3-хлор-2-бутенильной группе.



## Экспериментальная часть

Взаимодействие хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония с диэтилфосфитом натрия. Раствор 48 г (0,3 моля) диэтилфосфита на-

трия, 71,5 г (0,28 моля) аммониевой соли и 150 мл метилового спирта перемешивают 16 ч. Выпавший осадок хлористого натрия (12 г, 66,6%) отфильтровывают, спирт отгоняют, остаток, состоящий по ГЖХ из равномолекулярной смеси 0,0-диэтилметилфосфоната и метилди-(3-хлор-2-бутенил)амин, промывают разбавленным раствором соляной кислоты и экстрагируют хлористым метилом, затем перегоняют в вакууме. Получают 27 г (63,5%) 0,0-диэтилметилфосфоната, т. кип. 54°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4100. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1240 ( $\text{P}=\text{O}$ ). Спектр ПМР,  $\delta$ , м. д.: 1,08 т ( $\text{CH}_3$ ) 3,90 квинт ( $\text{OCH}_2$ ), 1,65 д ( $\text{CH}_2$ ),  $J_{\text{P-H}}$  10 Гц. Подщелачиванием солянокислого раствора получено 30,28 г (52%) метилди-3-хлор-2-бутениламина с т. кип. 117—121°/15 мм и т. пл. пикрата, не дающего депрессии температуры плавления в смеси с заведомо известным образцом [5].

*Взаимодействие хлористого диметилди(3-хлор-2-бутенил)аммония с ацетатом натрия.* Смесь 16,4 г (0,2 моля) ацетата натрия, 51,7 г (0,2 моля) аммониевой соли и 100 мл метилового спирта нагревают при 60° 16 ч. Выпавший осадок хлористого натрия (10,4 г, 88%) отфильтровывают, спирт отгоняют, остаток перегоняют в вакууме. Получают 13,4 г (62%) 3-хлор-2-бутенилацетата с т. кип. 81°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4481. Лит. данные: т. кип. 80,5—81,5°/25 мм,  $n_D^{20}$  1,4495 [6]. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1670 ( $\text{C}=\text{C}$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Бабалян, Нина П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ.-мат. ест. наук, 2, 73 (1953).
2. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, ЖОХ, Сб. ст., 1, 666 (1953).
3. А. Т. Бабалян, Н. П. Гамбарян, Нина П. Гамбарян, ЖОХ, 24, 1887 (1954).
4. Н. Г. Варганян, Канд. дисс., 1955, стр. 48.
5. А. А. Петров, ЖОХ, 10, 1418 (1940).

*Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 268—269 (1983 г.)*

УДК 678.643(088.8)

#### ОГНЕСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Э. Г. ДАРБИНЯН, М. С. МАЦОЯН, А. А. СААКЯН и М. А. ЭЛИАЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Известны негорючие и самозатухающие композиции на основе эпоксидных смол, модифицированные фосфор- [1] или галогенсодержащими [2] соединениями. Недостатками таких композиций являются большие добавки модификаторов (25—30 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы), что в конечном счете сказывается на свойствах отвержденных смол и удорожает процесс получения последних.

В последнее время появились работы [3, 4], в которых изучено влияние добавок солей металлов на огнестойкость эпоксидных композиций и показано, что эффективность последних значительно превышает эффективность фосфор- и галогенсодержащих добавок.