

экспериментальных данных [4, 5], свидетельствующих об уменьшении интенсивности ЭПР сигнала от кокса при взаимодействии его парамагнитных центров с кислородом, в нашем случае адсорбция кислорода сопровождается увеличением интенсивности сигнала примерно в 4 раза. При этом наблюдается уменьшение ширины сигнала от 5 до 4,2 Гс. После продувки образца гелием интенсивность и ширина спектральной линии восстанавливаются.

При взаимодействии парамагнитных центров с ДТБП происходит уменьшение интенсивности сигнала ЭПР, полученного от закоксованной поверхности катализатора. Результаты этого эксперимента представлены на рисунке кривой зависимости количества парамагнитных центров от числа напусков одинакового количества пероксида на образец. Как видим, 80% парамагнитных центров закоксованной поверхности исчезает под воздействием пероксида.

Таким образом, при низкотемпературном пиролизе ДТБП образующийся на поверхности катализатора кокс содержит очень высокую концентрацию парамагнитных центров, способных взаимодействовать как с молекулами кислорода, так и пероксида.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Чалтыкян, Р. К. Алиев, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 35, 351 (1982).
2. С. Бенсон, Основы химической кинетики, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 318.
3. D. J. E. Ingram, J. G. Tapley, Chem. and Ind., 1955, 568.
4. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, ИЛ, М., 1961, стр. 276.
5. Н. Н. Тихомирова, И. Н. Николаева, В. В. Воеводский, ЖСХ, 1, 99 (1960).

*Армянский химический журнал, т. 38, № 12, стр. 667—669 (1985 г.)*

УДК 547.28+547.431.4

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИХЛОРМЕТИЛАЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ С ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ ОРТОМУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, М. А. ШЕПРАНЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

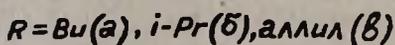
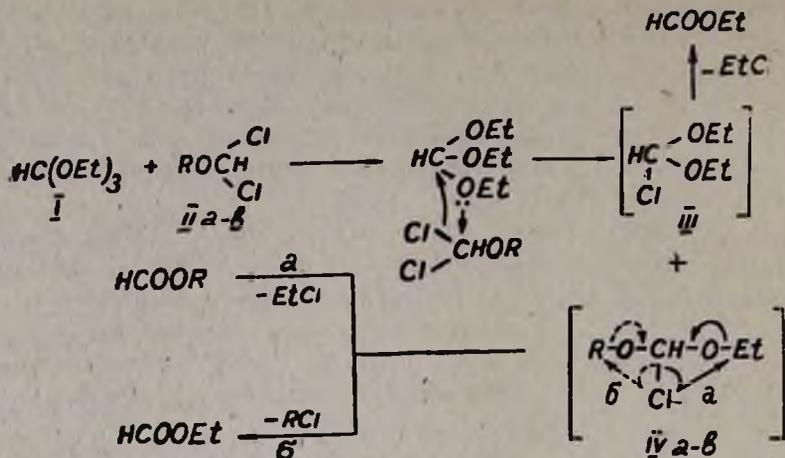
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 27 XII 1984

Ранее нами было установлено, что при нагревании алкил- или бензилхлорметилловых эфиров с эфирами ортомуравьиной кислоты образуются алкилхлориды, алкилформиаты и формали [1].

В продолжение этих исследований в настоящей работе изучено взаимодействие этилового эфира ортомуравьиной кислоты (ортоэфир, I) с дихлорметилалкиловыми эфирами II а-в.

Можно было ожидать, что увеличение электрофильности связанного с двумя атомами хлора атома углерода приведет к облегчению реакции, протекание которой, по аналогии с хлорметилалкиловыми эфирами, можно представить по схеме:



Нетрудно заметить, что в случае дихлорметилвых эфиров в результате комплексования с последующим распадом должны образоваться два неустойчивых хлорформала (III, IVa-в), последний из которых может распадаться по двум направлениям с образованием двух различных алкилхлоридов и эфиров муравьиной кислоты. Естественно, что соотношение продуктов распада по этим двум направлениям будет обусловлено катионной подвижностью соответствующих алкильных групп.

Неожиданным образом оказалось, что дихлорметилбутиловый эфир (IIa) реагирует с ортоэфиром не только не легче, но и значительно труднее хлорметилалкиловых эфиров. Он не только не реагирует с I при комнатной температуре, но и требует для завершения реакции 17—18-часового нагревания при 85°, вместо 6-часового в случае хлорметилбутилового эфира [1].

Затруднение реакции при переходе от моно- к дихлорметилалкиловому эфиру связано, по-видимому, с затруднением гетеролнза C—Cl связи при введении второго атома хлора. О том, что стерические факторы здесь не играют существенной роли, свидетельствует тот факт, что взаимодействие I и α-хлорэтилэтилового эфира имеет место уже при комнатной температуре [1].

Из продуктов взаимодействия I с дихлорметилбутиловым эфиром (IIa) при 85° были выделены бутилхлорид и бутилформиат, охарактеризованные с помощью ГЖХ и их физико-химических констант. Наличие этих продуктов в соотношении 1 : 1 свидетельствует в пользу того, что промежуточный хлорформаль IVa распадается по двум направлениям примерно с одинаковыми скоростями. Реакция может быть осуществлена и при 50°, однако при этом требуется более длительное нагревание (26 ч).

В отличие от IIa в случае дихлорметилизопропилового эфира (IIб) в связи со значительно большей катионной подвижностью изопропильной группы были получены лишь продукты распада промежуточного хлорформала IVб по направлению (б)—изопропилхлорид и этилформиат. По

той же причине однозначное протекание распада наблюдалось и при нагревании смеси ортоэфира с дихлорметилаллиловым эфиром (IIв).

Взаимодействию дихлорметилалкиловых эфиров с ортоэфиром может быть предложено в качестве еще одного метода определения катлионной подвижности групп.

#### Экспериментальная часть

Идентификация соединений с помощью ГЖХ выполнена на приборе «Хром-4» с катарометром, колонка  $300 \times 0,3$  см, неподвижная фаза «Карбовакс 600» 15% на хроматоне N—AW 0,20—0,25 мм, обработанном DMCS. Газ-носитель—гелий (2,4 л/ч).

*Взаимодействие ортоэфира I с дихлорметилбутиловым эфиром (IIа).* Смесь 5,9 г (0,04 моля) I и 6,2 г (0,04 моля) IIа нагревалась на масляной бане при  $85^\circ$  16 ч в колбе с обратным холодильником, соединенным со змеевиковым приемником, охлаждаемым смесью ацетон- $\text{CO}_2$ . По мере протекания реакции температура смеси падает до  $60^\circ$ . После охлаждения до комнатной температуры через смесь в течение 15—20 мин пропускался аргон для полного удаления хлористого этила в змеевиковый приемник. Собралось 2,8 г (0,0434 моля) этилхлорида. Разгонкой оставшейся в реакционной колбе смеси получено 3,8 г (0,0513 моля) этилформиата с т. кип.  $51\text{—}54^\circ/650$  мм,  $n_D^{20}$  1,3620 [2], 1,6 г (0,0173 моля, 43%) хлористого бутила с т. кип.  $78\text{—}82^\circ/650$  мм,  $n_D^{17}$  1,3950 и 1,9 г (0,0186 моля, 46%) бутилформиата с т. кип.  $100\text{—}104^\circ/650$  мм,  $n_D^{19}$  1,3890 [3].

В остатке в перегонной колбе (0,8 г) титрованием обнаружено 7% исходного хлорэфира.

Все полученные соединения идентифицированы ГЖХ.

*Взаимодействие I с дихлорметилизопропиловым эфиром (IIб).* Смесь 5,3 г (0,036 моля) I и 5,1 г (0,036 моля) IIб нагревалась 18 ч при  $85^\circ$ . Температура смеси упала до  $45^\circ$ . В змеевиковом приемнике собралось 1,5 г (64%) этилхлорида. Разгонкой оставшейся в реакционной колбе смеси получено 1,8 г (64%) изопропилхлорида с т. кип.  $34\text{—}38^\circ/650$  мм,  $n_D^{20}$  1,3790 и 3,5 г (65%) этилформиата с т. кип.  $48\text{—}50^\circ/650$  мм,  $n_D^{20}$  1,3620. В остатке в перегонной колбе титрованием обнаружено 25% исходного хлорэфира.

*Взаимодействие I с дихлорметилаллиловым эфиром (IIв).* После нагревания при  $85^\circ$  в течение 19 ч из 5,9 г (0,04 моля) I и 5,6 г (0,4 моля) IIв получено 5 г фракции, перегнавшейся при  $44\text{—}54^\circ/650$  мм; состоящей, по данным ГЖХ, из аллилхлорида и этилформиата в соотношении 35 : 65 (метод абсолютной калибровки).

В змеевиковом приемнике собралось 1,9 г вещества, состоящего по ГЖХ из 1,4 г этилхлорида, 0,3 г аллилхлорида и 0,2 г этилформиата. Выходы аллилхлорида, этилформиата и этилхлорида 55,6; 95 и 55%, соответственно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, К. С. Бадалян, М. Г. Инджикян, Арм. хим. ж., 33, 69 (1980); Г. Б. Багдасарян, Л. Ш. Айриян, М. Г. Инджикян, Авт. свид. СССР, № 717030 (1978); Булл. язобр., № 7 (1980).
2. J. Timmermans, H. Roland, J. Chem. Phys., 29, 556 (1932).
3. P. Sabatier, A. Mailhe, C. r., 152, 1045 (1911).
4. В. А. Рабинович, Э. Я. Хавин, Кратк. хим. справ., Изд. «Химия», Л., 1978, стр. 165.