

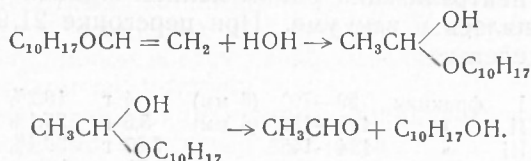
Действительный член АН Арм.ССР В. И. ИСАГУЛЯНЦ, Н. А. МЕДЗЫХОВСКАЯ
и В. П. ШИШКОВ

О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА β-ДЕКАЛОЛА

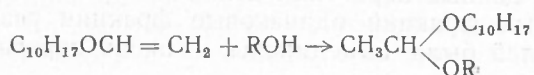
Полученный нами виниловый эфир β-декалола по всем своим свойствам близок к группе простых виниловых эфиров.

Аналогично с простыми виниловыми эфирами, детально изученными М. Ф. Шостаковским с сотр. (1, 2), виниловому эфиру цис-β-декалола присущи следующие реакции:

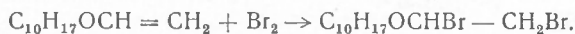
1. Гидратация в присутствии каталитических количеств минеральной кислоты:



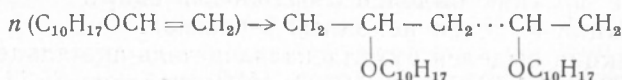
2. Образование ацеталей при взаимодействии со спиртами:



3. Присоединение брома (и других галоидов):



4. Полимеризация в присутствии катализаторов:

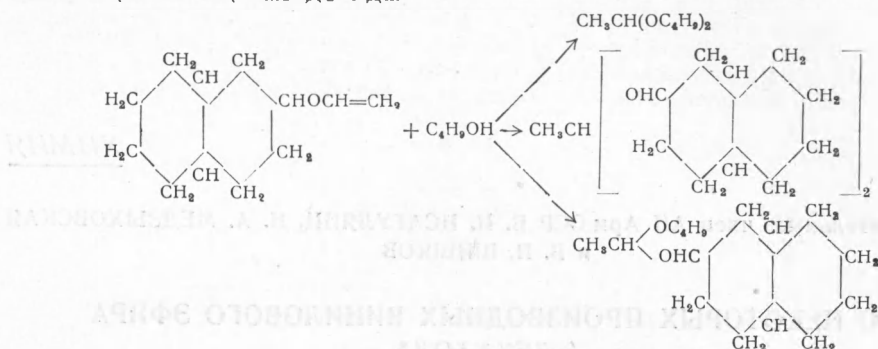


Для аналитического определения винилового эфира β-декалола использована его способность гидролизоваться при нагревании с водным раствором минеральной кислоты.

Навеска 0,1–0,2 г винилового эфира помещалась в запаянную ампулу вместе с 40 мл 4% водного раствора серной кислоты. После встряхивания в течение 2–3 час. смесь помещалась в термостат на 12 час. Содержание уксусного альдегида определялось иодометрическим методом (по Рипперу).

Несомненный интерес представляет реакция присоединения спиртов и кислот к виниловым эфирам (получения ацеталей и ациалей) (3, 4), в особенности для виниловых эфиров высших спиртов.

При взаимодействии винилового эфира β -декалола с *n*-бутиловым спиртом получен бутил- β -декалилацеталь ацетальдегида, диспропорционирующий при перегонке и, повидимому, даже при хранении, с образованием двух симметричных ацеталей: дибутилацеталь и дидекалилацеталь ацетальдегида:



Получение ацеталей проводилось в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, мешалкой и термометром. В колбу, охлажденную до -3° , было внесено 18 г винилового эфира β -декалола, 8,1 г *n*-бутилового спирта и 3 капли концентрированной соляной кислоты. Сразу же после внесения кислоты температура реакционной смеси, несмотря на внешнее охлаждение (до -10°), поднялась до $+50^\circ$. Через 15 мин. температура реакционной смеси снизилась до -5° . После нейтрализации едким калием жидкая часть декантировалась и перегонялась в вакууме. При перегонке 21,9 г реакционной смеси были выделены:

I	фракция	59—70° (6 мм)	4 г	18,2%
II	»	112—132° (6 мм)	5,5 г	25,1%
III	»	134—145°	7,97 г	36,4%
	Остаток		3,51 г	16%

Приведенные данные перегонки являются средними. Для изучения состава отдельных фракций одинаковые фракции различных опытов получения ацеталей были объединены и вновь перегнаны. В результате было выделено:

Из I фракции — дибутилацеталь ацетальдегида; т. кип. $183\text{—}184^\circ$; т. кип. (58) $105,5\text{—}106^\circ$; n_D^{20} 1,4090; d_4^{20} 0,8324, MR_D найдено 51,68; вычислено 51,66.

Определение молекулярного веса (криоскопически): найдено 177,3; 179,03; для $C_{10}H_{22}O_2$ вычислено 174,17.

Из той же фракции выделен *n*-бутиловый спирт.

Из II фракции выделен исходный β -декалол.

Из III фракции выделен бутилдекалилацеталь ацетальдегида; т. кип. (6) $138,5\text{—}139^\circ$; n_D^{20} 1,4669; d_4^{20} 0,9393; MR_D найдено 75,11; вычислено 74,974.

Определение молекулярного веса (криоскопически): найдено 255,2; 253,05; 250,5; 252,1; для $C_{16}H_{30}O_2$ вычислено 254,2.

Найдено %: C 75,53, 75,35; H 12,05, 11,72
 $C_{16}H_{30}O_2$. Вычислено %: C 75,59; H 11,89

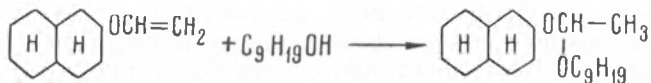
Из остатка при повторной перегонке выделен дидекалилацеталь ацетальдегида $C_{22}H_{38}O_2$. Аналогичный продукт, выделенный при реакции винилбутилового эфира с β -декалолом, представлял собой бесцветную весьма вязкую жидкость с т. кип. (6 мм) $211\text{—}215^\circ$. Молекулярный вес найдено 282, 324; для $C_{22}H_{38}O_2$ вычислено 334,3. Дидекалилацеталь

ацетальдегида не устойчив и легко разлагается с выделением кристаллического β -декалола (при нагревании).

Описанные ацетали были получены нами также при взаимодействии винилбутилового эфира с β -декалолом в присутствии каталитических количеств минеральной кислоты.

Взаимодействием винилового эфира β -декалола с третичным пропиловым спиртом была подтверждена принципиальная возможность получения ацеталей высших третичных спиртов.

Полученный ацеталь



представляет собой вязкую маслянистую жидкость. Определение молекулярного веса (криоскопически): найдено 318,2, 317,9; для $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2$ вычислено 324,3.

Виниловый эфир β -декалола присоединяет бром. Дибромид представляет собой жидкость с резким, раздражающим слизистые оболочки запахом; разлагается при перегонке в вакууме. После двух перегонок выделена фракция с т. кип. 148—150° при 6 мм; n_D^{20} 1,5230. Молекулярный вес (криоскопически): найдено 339,8, 360; для $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{OBr}_2$ вычислено 340,0.

Виниловый эфир β -декалола чрезвычайно легко полимеризуется в присутствии кислотных катализаторов (трифторида бора, хлорного железа, хлористого алюминия), а также под влиянием перекиси бензоила; не дает полимеров в отсутствие катализаторов, даже при длительном термическом воздействии.

При каталитической полимеризации винилового эфира β -декалола получены твердые смолообразные вещества.

Краткая характеристика полимера и сополимеров винилового эфира β -декалола имеется в работах Реппе ⁽⁵⁾.

Нами изучен процесс полимеризации винилового эфира β -декалола. Установлено, что в присутствии незначительных количеств BF_3 в виде эфирата или комплекса с диоксаном полимеризация идет уже при отрицательных температурах. При нагревании до 45—70° наблюдается бурный процесс полимеризации с выделением большого количества тепла (с повышением температуры до 210°). При высоких температурах или с введением небольшого количества BF_3 образуется сравнительно низкомолекулярный полимер с т. пл. 52°. При более умеренных температурах получены полимеры с т. пл. 98 и 112°.

Полимер винилового эфира β -декалола представляет собой нетермоактивную, твердую, прозрачную, от бесцветного до светложелтого цвета смолу, растворимую в ряде органических растворителей.

При сополимеризации с винилбутиловым эфиром получены весьма вязкие смолообразные продукты, обладающие высокой вязкостью и растворимостью в углеводородах ароматического и парафинового рядов, а также в хлорорганических растворителях.

Изучение вязкостных свойств полимеров показало, что в бензольном растворе максимальной вязкостью обладают сополимеры с винилбутиловым эфиром. Вязкость 10% бензольного раствора в интервале температур +20 до +50° меняется примерно на 28—35%, причем полученные растворы обладают низкой величиной поверхностного натяжения.

Большой интерес представляет кристаллическое вещество (из эфира призмы с т. пл. 107—109°), выделенное при процессе неглубокой полимеризации винилового эфира β -декалола в присутствии каталитических

количеств перекиси бензоила или трифторида бора. Судя по молекулярному весу, оно представляет собой соединение из 2 г-мол. винилового эфира β -декалола с 1 г-мол. кислорода.

Ранее ряд авторов отмечал образование перекисей при взаимодействии виниловых соединений с кислородом воздуха ⁽⁵⁾, однако указанные соединения не были выделены.

Выделенное нами кристаллическое вещество обладает перекисной реакцией и вызывает полимеризацию метилметакрилата и винилового эфира β -декалола.

При нагревании его выше температуры плавления образуется полимер винилового эфира β -декалола с т. пл. 99°. Можно предположить, что образование кристаллического перекисного соединения происходило за счет взаимодействия атмосферного кислорода с активированной перекисью бензоила (или трифторидом бора) молекулой винилового эфира β -декалола. Полученное соединение при нагревании разлагается, причем снова образуется активная форма мономера, способная инициировать процесс полимеризации.

Поступило
23 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 13, 674 (1943); 14, 102 (1944); 16, 1143 (1948); Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 18, 1663 (1948); Н. А. Герштейн и М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 18, 451 (1948); М. Ф. Шостаковский и Е. Н. Прилежаева, ЖОХ, 17, 1129 (1947); М. Ф. Шостаковский и А. В. Богданова, ЖОХ, 17, 565 (1947); 20, 1315 (1950); 21, 388, 394 (1951); М. Ф. Шостаковский, Авт. свид. № 64331 (1945); М. Ф. Шостаковский, Вестн. АН СССР, 12, 13 (1948); М. Ф. Шостаковский и И. Ф. Богданов, ЖПХ, 15, 249 (1942); М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, 13, 428 (1943); М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и Ю. Б. Каган, ЖОХ, 18, 1452 (1948). ² М. Ф. Шостаковский, Ю. Б. Каган и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, 17, 952 (1947); И. Лосев, О. Федотова и М. Шостаковский, ЖОХ, 14, 889 (1944); М. Ф. Шостаковский и Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, 20, 620 (1950); 21, 1610 (1951). ³ М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ, 21, 1453 (1951); 18, 1900 (1948); Изв. АН СССР, ОХН, 4 (1948). ⁴ М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ, 16, 937 (1946); 18, 451 (1948). ⁵ W. Reppe, Acetylene Chemistry, P. B. Report, Transl. from German, 1948; J. W. Copenhagen and M. Begelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, 1949.