

Аналогично были синтезированы 1-кротокси-2-изобутоксиды, 1-кротокси-2-амилокси- и 1-кротокси-2-изоамилоксиэтаны, константы которых сведены в таблицу.

Гидрирование 1-кротокси-2-бутоксидэтанов проводилось в этиловом спирте на скелетном никеле. После прекращения поглощения водорода продукт отфильтровывался от катализатора и разгонялся.

Были выделены и охарактеризованы продукты гидрирования 1-кротокси-2-изобутоксиды, 1-кротокси-2-амилокси- и 1-кротокси-2-изоамилоксиэтанов, константы которых сведены в таблицу.

ВЫВОДЫ

1. Впервые синтезированы и охарактеризованы кротиловые эфиры бутокси-изобутоксиды, амилоксиэтанолов.
2. Гидрированием непредельных эфиров получены соответствующие 1-бутоксиды-2-алкоксиэтаны.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров. Ж. общей химии, **30**, 443 (1960).
2. Б. И. Михантьев, Э. А. Прякина. Ж. общей химии, **30**, 958 (1960).
3. Б. И. Михантьев, Е. И. Федоров. Ж. общей химии, **33**, 856 (1963).
4. И. И. Назаров. Ж. общей химии, **26**, 819 (1956).
5. В. Б. Михантьев, О. Н. Михантьева. В сб. «Мономеры. Химия и технология СК». Тр. лаборатории химии высокомолекул. соединений Воронежского ун-та, вып. 4, 34 (1966).

Кафедра химии
высокомолекулярных соединений

Поступила в редакцию
5 ноября 1967 года

УДК 542.91+546.72+547.13+547.37

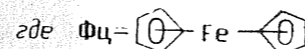
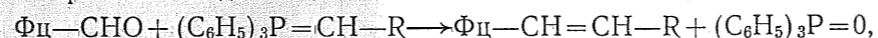
А. В. ДОМБРОВСКИЙ, В. Н. ЛИСТВАН

СИНТЕЗ α , β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА ФЕРРОЦЕНА ПО РЕАКЦИИ ВИТТИГА

(ЧЕРНОВИЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

В литературе описано получение по реакции Виттига [1] аналогов стильбена [2] и полиенов [3], содержащих ферроцильный остаток, с использованием формилферроцена и ферроцилметилтрифенилфосфорана. В развитие исследований по синтезу α , β -непредельных карбонильных соединений ряда ферроцена [4] мы осуществили до сих пор не описанные реакции формилферроцена с карбметоксиметилтрифенилфосфораном (КМТФ), карбэтоксиметилтрифенилфосфораном (КЭТФ), цианметилтрифенилфосфораном (ЦМТФ) и некоторыми ароилметилтрифенилфосфоранами (АМТФ) [5], типа $(C_6H_5)_3P=CH-CO-Ar$ (где $Ar=C_6H_5$, $n-CH_2C_6H_4$, $n-CH_2OC_6H_4$, $n-BrC_6H_4$). При этом было установлено, что в условиях реакции Виттига формилферроцен при нагревании в бензоле с КМТФ, КЭТФ и ЦМТФ легко образует с хорошими выходами соответственно метиловый (I), этиловый (II) эфиры и нитрил (III) β -ферроцилакриловой кислоты (см. табл.). Несколько труднее проходит реакция этого альдегида с названными АМТФ, и с более низкими выходами получают ферроцильные аналоги халкона (IV-VII). В этом случае реакция сопровождается значительным осмолением.

Образование соединений I-VII может быть описано общей схемой:



При щелочном омылении эфиров I и II, а также нитрила III во всех случаях получается известная β -ферроцилакриловая кислота [6]. Вещества IV-VII по своим

α , β -Непредельные карбонильные соединения ряда ферроцена $Ph_3C-CH=CH-R$

Соединение	R	Выход, %	Т. пл., °C	ИК-спектры, cm^{-1}			Найдено Fe, %	Формула	Вычислено Fe, %
				$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	ν_{C-H}			
I	COOCH ₃	78	102,5— —103	1700	1615	964	20,30 21,40	C ₁₄ H ₁₄ FeO ₂	20,68
II	COOC ₂ H ₅	72	63,5— —64,0	1710	1640	983	20,00 20,20	C ₁₅ H ₁₆ FeO ₂	19,65
III	CN	73	93— —94	2175*	1590	994	23,80 23,90	C ₁₃ H ₁₁ NFe	24,06
IV	COC ₆ H ₅	40	132— —133	1652	1570	990	17,90 18,10	C ₁₉ H ₁₆ FeO	17,66
V	COC ₆ H ₄ CH ₃ -n	25	141— —142	1660	1595	985	17,30 17,20	C ₂₀ H ₁₈ FeO	16,91
VI	COC ₆ H ₄ OCH ₃ -n	42	145— —146	—	—	—	16,40 16,50	C ₂₀ H ₁₈ FeO ₂	16,14
VII	COC ₆ H ₄ Br-n	16	164— —165	1658	1593	985	14,60 14,30	C ₁₉ H ₁₅ FeO	14,13

* $\nu_{C=N}$

свойствам идентичны арил- β -ферроцилвинилкетонам, которые были получены методом РО-олефинирования [4]. Следует отметить, что кетон IV образуется в виде лицевой модификации [4, 7].

Соединения I-VII красного цвета, кристаллические вещества. В ИК-спектрах соединений I, II, IV, V и VII полосы поглощения в области 1710—1658 cm^{-1} относятся к карбонильным группам, находящимся в сопряжении с этиленовыми и близкими к ним ароматическими двойными связями, для которых частоты лежат в области 1640—1590 cm^{-1} . В ИК-спектре нитрила III имеется частота 2175 cm^{-1} , характерная для нитрильной группы, сопряженной с этиленовой связью. Полосы поглощения 994—964 cm^{-1} следует отнести к неплоским деформационным колебаниям связей C—H, находящихся в транс-положении к двойной углерод-углеродной связи. Из этого следует, что синтезированные соединения I-VII имеют транс-конфигурацию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метиловый эфир (I), этиловый эфир (II) и нитрил (III) β -ферроцилакриловой кислоты. Нагревали 6 часов с обратным холодильником 5 миллимолей формилферроцена (т. пл. 124°) с 5 миллимолями соответственно КМТФ, КЭТФ и ЦМТФ в 20 мл сухого бензола. После охлаждения до 20° реакционную смесь пропускали через колонку с окисью алюминия для хроматографии. Эфиры I и II элюировали петролейным эфиром (т. кип. 30—60°), а нитрил III — бензолом. После удаления растворителей остатки очищали кристаллизацией: эфир I — из метанола, эфир II и нитрил III — из этанола.

β -Ферроцилакриловая кислота. К раствору 0,5 г эфира I или II в 10 мл спирта добавляли раствор 0,2 г NaOH в 15 мл спирта и кипятили 10—15 минут. В случае омыления нитрила III кипячение продолжали около 20 часов (до прекращения выделения аммиака). Смеси разбавляли 30—40 мл воды, большую часть спирта отгоняли, а остаток фильтровали. При подкислении фильтратов соляной кислотой во всех случаях получалась β -ферроцилакриловая кислота, которую очищали кристаллизацией из спирта. Кислота плавилась при 183—184° с разложением [6].

1-Ферроцил-3-арил-1-пропеноны (IV-VII) получали и выделяли аналогично веществам I-III. Нагревали 5 миллимолей формилферроцена с 5—6 миллимолями соответствующих АМТФ [5] в течение 15—20 часов. Полученные кетоны IV-VII очищали кристаллизацией из спирта.

ИК-спектры соединений I-III, IV, V и VII снимали на спектрофотометре UR-10 в таблетках KBr.

ВЫВОДЫ

На основе формилферроцена и ряда фосфоранов по реакции Виттига получены метиловый, этиловый эфиры и нитрил α , β -ферроцилакриловой кислоты, а также

аналоги халконов, содержащих ферроценильный остаток. Синтезированные α , β -непредельные карбонильные соединения ряда ферроцена охарактеризованы ИК-спектрами, и показано, что они имеют транс-конфигурацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Виттиг. Успехи химии. 26, 1141 (1957); Л. А. Яновская. Успехи химии, 30, 813 (1961).
2. G. Drefahl, G. Plötner. Ber., 95, 2788 (1962); P. L. Pauson, W. E. Watts. J. Chem. Soc., 2900 (1963).
3. K. Schlögl, H. Egger. Liebig's Ann. Chem., 676, 76 (1964).
4. А. В. Домбровский, Г. В. Гриньов, Е. Е. Витталь, В. А. Домбровский. Докл. АН УРСР, 19 (1969).
5. А. В. Домбровский, М. И. Шевчук. Ж. общей химии, 33, 1263 (1963); 34, 916 (1964); В. Н. Листван, А. В. Домбровский. Ж. общей химии, 38, 601 (1968).
6. G. D. Broughed, J. M. Osgerby, P. L. Pauson. J. Chem. Soc., 650 (1958).
7. K. Schlögl. Monatsh. Chem., 88, 601 (1957);

Кафедра
органической химии *

Поступила в редакцию
5 февраля 1969 года

УДК 66.094.382 : 547.655.1

Л. Ф. ГОЛЬЦОВА, Г. Д. ХАРЛАМПОВИЧ, Л. К. ИЛЬИНА

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕТИЛНАФТОЛОВ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

(УРАЛЬСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. С. М. КИРОВА)

Хорошо известно, что ингибиторы реакций окисления являются обычно ингибиторами реакций полимеризации [1, 2]. Показано также, что метилированные нафтолы являются эффективными ингибиторами реакций окисления парафина [3, 4]. В связи с этим представляло интерес провести испытания метилированных нафтолов в качестве ингибиторов реакции полимеризации метилметакрилата.

Исследование проводилось при 80°C. Процесс полимеризации контролировался замером коэффициента преломления при 24°C через каждый час на рефрактометре ИРФ-22.

Оказалось, что метилнафтолы в концентрации 0,05% и 0,1% ведут себя, как типичные ингибиторы процесса полимеризации, давая ярко выраженный индукционный период. Например, при испытании 7-метилнафтола-1 в этих концентрациях коэффициент преломления раствора не изменился в течение 14 часов, т. е. полимеризация за это время не началась, в то время как метилметакрилат без ингибитора заподимеризовался в течение 80 минут. Уменьшение концентрации ингибиторов до 0,01% привело к тому, что все метилированные нафтолы и незамещенные нафтолы стали действовать, как замедлители процесса полимеризации: коэффициент преломления раствора при этом постепенно возрастал и достигал предельного значения, после чего происходило затвердевание раствора.

Оказалось, что наиболее эффективными ингибиторами являются 7-метилнафтол-1 и 4-метилнафтол-1. Не уступает им по силе и 6-метилнафтол-2. 7,2- и 1,2-метилнафтолы оказывают менее сильное ингибирующее действие, но превосходят незамещенные α - и β -нафтолы. 2-метилнафтол-1 оказывает такое же ингибирующее действие, как незамещенные нафтолы.

Таким образом, метилированные нафтолы хорошо тормозят реакцию полимеризации метилметакрилата и превосходят незамещенные α - и β -нафтолы по ингибирующему действию.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ашмор. Катализ и ингибирование химических реакций. Изд. «Мир», М., 1966.
2. Ч. Уоллинг. Свободные радикалы в растворе. Изд. ин. лит., М., 1960.
3. Г. Д. Харлампович, Л. Ф. Гольцова. Изв. ВУЗ СССР. Химия и хим. технология, 9, 789 (1967).
4. Г. Д. Харлампович, Л. Ф. Гольцова. Химическая технология. Изд. Харьковск. ун-та, вып. 4, 69 (1966).

Кафедра химической
технологии топлива

Поступила в редакцию
24 июля 1968 года