Г. С. Колесников и Г. М. Погосян

Синтез и полимеризация алкоксистиролов

Изучение зависимости между строением высокомолекулярных соединений и их свойствами является одной из задач химии высокомолекулярных соединений, решению которой посвящено большое число исследований. Для полимеров, полученных полимеризацией ненасыщенных соединений, эта задача может быть сведена, в первом приближении, к выяснению влияния строения исходного мономера на свойства получаемого из него полимера. Одной из характеристик полимеров является температура стеклования, величина которой позволяет зачастую решить вопрос об областях использования того или иного полимера.

Влияние величины алкильного заместителя, находящегося в пара-положении к винильной группе, на температуру стеклования полимеров 4-*n*-алкилстиролов было изучено Овербергером с сотрудниками [1]. Было найдено, что по мере увеличения длины алкильного заместителя температура стеклования полимера понижается и достигает минимального значения при содержании в алкильном заместителе 10 атомов углерода; дальнейшее увеличение алкильного радикала приводит к повышению температуры стеклования. Аналогичная картина наблюдалась при определении влияния величины *n*-алкильного радикала на температуру хрупкости полимеров *n*-алкильных эфиров акриловой и метакриловой кислот [2,3].

Нам казалось интересным выяснить влияние величины алкоксильного радикала и его положения по отношению к винильной группе на температуру стеклования полимеров алкоксистиролов, так как введение атома кислорода между ароматическим ядром и алкильным радикалом должно сказаться на свойствах полимера, в том числе и на температуре стеклования. С этой целью нами были предприняты синтез и полимеризация ряда *n*- и *o*-алкоксистиролов и была определена температура стеклования полученных полимеров. Полимеры перед определением температуры стеклования пересаждались метиловым спиртом из раствора в бензоле или дихлорэтане; определение температуры стеклования проводилось в приборе, сконструированном Цетлиным с сотрудниками [4], позволяющем определять температуру стеклования порошкообразных полимеров.

Определение температуры стеклования полимеров проводится различными исследователями различно, что затрудняет сопоставление полученных результатов. Мы считаем, что определение температуры стеклования следует проводить для пересажденных полимеров, так как

в этом случае исключается пластифицирующее действие непрореагировавшего мономера и примесей, содержащихся в исходном мономере.

Описанные ниже алкоксистирола были синтезированы по следующей схеме: бромфенол действием галоидного алкила превращают в алкоксибромбензол [5], из которого получают магниорганическое соединение, а из последнего взаимодействием с окисью этилена синтезируют β -(алкоксифенил)-этиловый спирт [6]. Дегидратация последнего нагреванием в вакууме в присутствии едкого кали приводит к получению алкоксистирола, который очищают многократным фракционированием под уменьшенным давлением. Полимеризацию проводили нагреванием мономеров в присутствии 0,75 моль% перекиси бензоила, повышая температуру полимеризации постепенно с 40 до 120°. Полученные результаты сведены в приводимую ниже таблицу.

Таблица алкоксистировов.

Алкоксистирол	Выход в % от теорин	Т. кип. °С	Остаточное давление в мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MRD		Температура стеклования полимера в °С
						най-дено	вы-числено	
4-Метокси-	46,5	85—87	12	1,5618	1,0038	43,333	41,337	89
4-Этокси-	45,0	99—100	11	1,5475	0,9940	47,320	45,955	86
4- <i>n</i> -Пропокси-	41,3	110—111	13	1,5422	0,9710	52,593	50,573	70
4- <i>n</i> -Бутокси-	48,5	129—130	14	1,5354	0,9533	54,328	55,191	46,8
4-Изоамилокси-	29,0	161—163	45	1,5262	0,9800	59,419	59,800	57
4- <i>n</i> -Гексидокси-	51,3	152—153	11	1,5260	0,9385	66,819	64,427	26
2-Метокси-	55,8	82—84	12	1,5620	1,0100	43,156	41,337	86
		84—86	14					
		112—113	27					
2-Этокси-	60,8	94—96	13	1,5468	0,9914	47,612	45,955	83
		89—90	9					
2- <i>n</i> -Пропокси-	61,1	126—128	30	1,5368	0,9803	51,654	50,573	73
		105—107	13—14					
2- <i>n</i> -Бутокси-	53,7	155—157	56	1,5318	0,9551	53,928	55,191	46
		120—122	13					
2-Изоамилокси-	43,2	126—129	14	1,5250	0,9206	61,339	59,809	57
2- <i>n</i> -Гексидокси-	54,0	158—160	20	1,5203	0,9468	65,681	64,427	30
2- <i>n</i> -Нонилокси-	50,0	175—177	13	1,5104	0,9296	79,319	78,281	6

Из таблицы видно, что температура стеклования полимеров в ряду *o*- и *n*-изомеров понижается с увеличением длины алифатического радикала алкоксигруппы; исключение составляет полимер 4-изоамилоксистирола, температура стеклования которого несколько выше температуры стеклования полимера 4-*n*-бутоксистирола. Полимеры

п-изомеров алкоксистиролов имеют температуру стеклования более высокую, чем полимеры *о*-изомеров, но разница в температурах стеклования невелика и в случае изоамилоксистиролов равна нулю; исключение и в этом случае составляет полимер 4-*н*-бутоксистирила. Интересно отметить, что полимеры *п*-алкоксистиролов имеют более высокую температуру стеклования, чем полимеры *п*-алкилстиролов, причем разница в температурах стеклования такова, что не может быть объяснена различием в методике определения этой величины. Так, температуры стеклования 4-этилстирола и 4-этоксистирила равны 27 и 86°, а 4-*н*-бутилстирола и 4-*н*-бутоксистирила 6 и 46,8°, соответственно. Совершенно очевидно, что более высокая температура стеклования полимеров 4-*н*-алкоксистиролов обусловлена наличием атома кислорода между ароматическим ядром и алкильным радикалом. Можно предположить, что благодаря наличию атома кислорода могут образоваться водородные связи (за счет атомов водорода ароматического ядра) между молекулами полимера, что должно привести к более плотной упаковке полимерных цепей и в силу этого — к повышению температуры стеклования полимера. Более низкая температура стеклования полимеров *о*-алкоксистиролов объясняется пространственными препятствиями, создаваемыми алкоксигруппами, находящимися в *о*-положении к основной цепи полимера, вследствие чего упаковка полимерных молекул будет более рыхлой.

Считаем приятным долгом выразить благодарность Б. Л. Цетлину, под руководством которого выполнено определение температур стеклования полимеров алкоксистиролов.

Экспериментальная часть

4-Метоксистирил

4-Метоксибромбензол. а) Из анизола [7]. Из 108 г анизола в 108 г ледяной уксусной кислоты и 160 г брома. Т. кип. 216—223°, при повторной перегонке—100—102° при 12 мм. Выход 103 г или 55% от теоретического. б) Из 4-бромфенола [5]. 173 г 4-бромфенола, раствор 56 г едкого кали в 200 мл спирта, 170,4 г водистого метила. Выход 158 г или 84,5% от теоретического. Т. кип. 220—223°; n_D^{20} 1,5668; d_4^{20} 1,5086; найдено MR_D 40,490; вычислено 40,333.

По литературным данным т. кип. 4-метоксибромбензола 223°, 213—216°, 100° при 16 мм.

β -(4-Метоксифенил)-этиловый спирт [6]. Из 187 г 4-метоксибромбензола и 24 г магния в 450 мл абсолютного эфира и 52 г окиси этилена в 150 мл эфира. Т. кип. 157—159° при 19 мм; т. пл. 22—23°; выход 82 г или 54% от теоретического.

Фенилуретан, т. пл. 123—124° (из спирта).

По литературным данным т. пл. β -(4-метоксифенил)-этилового спирта 22—23°, 24°; т. кип. 334—336°, 143—144° при 13 мм [6]; т. пл. фенилуретана 123—124° [6].

4-Метоксистиrol [8]. Из 76 г β -(4-метоксифенил)-этилового спирта в присутствии 36,4 г едкого кали и 2 г гидрохинона. Выход 31,2 г или 46,5% от теоретического. Т. кип. 85—87° при 12 мм; n_D^{20} 1,5618; d_4^{20} 1,0038; найдено M_{R_D} 43,333; вычислено 41,337.

По литературным данным т. кип. 4-метоксистиrolа 104° при 20 мм, 90—91° при 13 мм; n_D^{20} 1,5642, [8].

4-Этоксистиrol

4-Этоксибромбензол [7]. Из 122 г фенола и 160 г брома в 122 г ледяной уксусной кислоты; т. кип. 227—233° или 100—103° при 5 мм; выход 116,6 г или 58% от теоретического. Из 173 г 4-бромфенола, 56 г едкого кали и 130,8 г бромистого этила в 200 мл спирта. Выход 181 г или 81% от теоретического. Т. кип. 224—225°; n_D^{20} 1,5529; d_4^{20} 1,4153; найдено M_{R_D} 44,636; вычислено 44,951.

По литературным данным т. кип. 4-этоксибромбензола 227—233°, 233° [9].

β -(4-Этоксифенил)-этиловый спирт [6]. Из 201 г 4-этоксибромбензола, 24 г магния и 52 г окиси этилена; выход 77,2 г или 46,5% от теоретического. Т. кип. 175—180° при 30 мм, 141—142° при 16 мм, 135—138° при 14 мм, т. пл. 39—40°.

По литературным данным т. пл. β -(4-этоксифенил)-этилового спирта 40°; т. кип. 135—140° при 7 мм.

4-Этоксистиrol [8]. Из 83 г β -(4-этоксифенил)-этилового спирта при помощи 36,5 г едкого кали в присутствии 2 г гидрохинона. Выход 33,3 г или 45% от теоретического. Т. кип. 99—100° при 11 мм; n_D^{20} 1,5475; d_4^{20} 0,9940; найдено M_{R_D} 47,320; вычислено 45,955. По литературным данным т. кип. 4-этоксистиrolа 56—59° при 1 мм, 108—110° при 12 мм, n_D^{25} 1,5454 [8].

4-н-Пропоксистиrol

н-Пропоксибензол [10]. Из 94 г фенола, раствора 56 г едкого кали в 200 мл спирта и 135,3 г бромистого *n*-пропила. Выход 123,7 г или 90,9% от теоретического. Т. кип. 187—190°. По литературным данным т. кип. *n*-пропоксибензола 190,5°.

4-н-Пропоксибромбензол. Из 136 г *n*-пропоксибензола в 136 г ледяной уксусной кислоты и 160 г брома. Т. кип. 238—240° или 117—120° при 13 мм. Выход 124,7 г или 58% от теоретического. Из 173 г 4-бромфенола, 56 г едкого кали и 135,3 г бромистого *n*-пропила в 200 мл спирта получают 189,2 г; выход 88% от теоретического; n_D^{20} 1,5437; d_4^{20} 1,3563; найдено M_{R_D} 50,040; вычислено 49,569.

Найдено %: С 49,97; 50,02; Н 5,18; 5,09; Вг 31,59; 37,46. $C_9H_{11}BrO$. Вычислено %: С 50,25; Н 5,15; Вг 37,15.

β -(4-н-Пропоксифенил)-этиловый спирт. Из 215 г 4-н-пропоксибромбензола, 24 г магния и 52 г окиси этилена. Т. пл. 38-39°; т. кип. 157—160° при 11 мм; выход 84,6 г или 47% от теоретического.

Найдено %: С 73,52; 73,68; Н 9,01; 8,91.

$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 73,29; Н 8,94.

Фенилуретан, т. пл. 105—106° (из спирта).

Найдено %: С 72,08; 72,12; Н 7,06; 7,03; N 4,93, 4,71.

$C_{18}H_{21}NO_3$. Вычислено %: С 72,55; Н 7,10; N 4,67.

4-н-Пропоксистирол. Из 84,6 г β -(4-н-пропоксифенил)-этилового спирта при помощи 37,5 г едкого кали в присутствии 1 г гидрохинона. Выход 31,4 г или 41,3% от теоретического. Т. кип. 110—111° при 13 мм; n_D^{20} 1,5422; d_4^{20} 0,9710; найдено MR_D 52,593; вычислено 50,573.

4-н-Бутоксистирол

н-Бутоксibenзол [10]. Из 94 г фенола, 56 г едкого кали и 137 г бромистого *н*-бутила в 200 мл спирта. Выход 136,5 г или 91% от теоретического. Т. кип. 207—210°. По литературным данным т. кип. *н*-бутоксibenзола 210,3°.

4-н-Бутоксibромбензол. Из 150 г *н*-бутоксibenзола в 150 г ледяной уксусной кислоты и 160 г брома. Т. кип. 258—260° или 127—130° при 9 мм; выход 103,5 г или 45,2% от теоретического. Из 173 г 4-бромфенола, 57 г едкого кали и 137 г бромистого *н*-бутила в 200 мл спирта получают 192,4 г; выход 84% от теоретического; n_D^{20} 1,5371; d_4^{20} 1,3103; найдено MR_D 54,618; вычислено 54,187.

Найдено %: С 51,95; 52,11; Н 5,53; 5,57; Br 34,89; 35,02.

$C_{10}H_{13}BrO$. Вычислено %: С 52,44; Н 5,72; Br 34,89.

β -(*н*-Бутоксифенил)-этиловый спирт. Из 229 г 4-н-бутоксibромбензола, 24 г магния и 52 г окиси этилена. Выход 84,4 г или 43,5% от теоретического. Т. пл. 32—33°; т. кип. 174—176° при 16—17 мм.

Найдено %: С 73,27; 73,41; Н 9,20; 9,06.

$C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 74,18; Н 9,39.

Фенилуретан, т. пл. 98—99° (из спирта).

Найдено %: С 73,22; 73,15; Н 7,52; 7,46; N 4,34; 4,23.

$C_{19}H_{23}NO_3$. Вычислено %: С 72,81; Н 7,39; N 4,49.

4-н-Бутоксистирол. Из 48,5 г β -(4-н-бутоксифенил)-этилового спирта при помощи 18,2 г едкого кали в присутствии 1 г гидрохинона. Выход 21,4 г или 48,5% от теоретического; т. кип. 129—130° при 14 мм; n_D^{20} 1,5354; d_4^{20} 0,9533. Найдено MR_D 54,328; вычислено 55,191.

4-Изоамилоксистирол

Изоамилоксibenзол [10]. Из 94 г фенола, 56 г едкого кали и 151 г бромистого изоамила в 200 мл спирта. Выход 153,3 г или 93,5% от теоретического. Т. кип. 221—225°. По литературным данным т. кип. изоамилоксibenзола 225°.

4-Изоамилоксibромбензол. Из 164 г изоамилоксibenзола и 160 г брома в 164 г ледяной уксусной кислоты. Т. кип. 148—150° при 20 мм;

выход 102 г или 42% от теоретического. Из 173 г 4-бромфенола, 56 г едкого кали и 151 г бромистого изоамила в 200 мл спирта получают 183,7 г 4-изоамилоксибромбензола; выход 75,6% от теоретического; p_D^{20} 1,5276; d_4^{20} 1,2543; найдено MR_D 59,654; вычислено 58,805.

Найдено %: С 54,17; 54,05; Н 6,18; 6,12; Вг 32,80; 32,62.
 $C_{11}H_{18}BrO$. Вычислено %: С 54,31; Н 6,21; Вг 32,89.

β -(4-Изоамилоксибензил)-этиловый спирт. Из 243 г 4-изоамилоксибромбензола, 24 г магния и 52 г окиси этилена. Т. кип. 165—176° при 15 мм, т. пл. 36—37°; выход 60,8 г или 32% теоретического.

Найдено %: С 74,75; 74,68; Н 9,61; 9,59.

$C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 74,96; Н 9,68.

Фенилуретан, т. пл. 91—92° (из спирта).

Найдено %: С 72,85; 72,81; Н 7,59; 7,63; N 4,04; 4,17.

$C_{20}H_{25}NO_3$. Вычислено %: С 73,36; Н 7,69; N 4,27.

4-Изоамилоксистирол. Из 52 г β -(4-изоамилоксибензил)-этилового спирта при помощи 18,2 г едкого кали в присутствии 1 г гидрохинона. Выход 13,7 г или 29% от теоретического; т. кип. 161—163° при 45 мм; p_D^{20} 1,5252; d_4^{20} 0,9800; найдено MR_D 59,419; вычислено 59,809.

4-н-Гексилоксистирол

4-н-Гексилоксибромбензол. Из 173 г 4-бромфенола, 56 г едкого кали и 180 г бромистого н-гексила в 200 мл спирта. Выход 180 г или 70% от теоретического. Т. кип. 156—157° при 13 мм; p_D^{20} 1,5262; d_4^{20} 1,2306; найдено MR_D 64,017; вычислено 63,423.

Найдено %: С 55,99; 56,10; Н 6,55; 6,62; Вг 31,27; 31,59.
 $C_{13}H_{17}BrO$. Вычислено %: С 56,04; Н 6,66; Вг 31,29.

β -(4-н-Гексилоксибензил)-этиловый спирт. Из 175 г 4-н-гексилоксибромбензола, 16 г магния и 30 г окиси этилена. Т. кип. 190—191° при 14 мм, т. пл. 22°; выход 68 г или 45% от теоретического.

Найдено %: С 75,13; 75,31; Н 9,79; 9,90.

$C_{14}H_{21}O_2$. Вычислено %: С 75,62; Н 9,97.

4-н-Гексилоксистирол. Из 44 г β -(4-н-гексилоксибензил)-этилового спирта при помощи 14,5 г едкого кали в присутствии 1,5 г гидрохинона. Выход 20,7 г или 51,3% от теоретического. Т. кип. 152—153° при 11 мм; p_D^{20} 1,5260; d_4^{20} 0,9385; найдено MR_D 66,819; вычислено 64,437.

2-Метоксистирол

2-Метоксибромбензол [11]. Из 173 г 2-бромфенола, 56 г едкого кали и 170,4 г водистого метила в 200 мл спирта. Выход 140 г или 74,8% от теоретического. Т. кип. 94—96° при 10 мм; p_D^{20} 1,5753; d_4^{20} 1,5228; найдено MR_D 40,607; вычислено 40,333.

По литературным данным т. кип. 2-метоксибромбензола 221—223°, 210° [11].

β -(2-Метоксифенил)-этиловый спирт [12]. Из 187 г 2-метоксибромбензола, 24 г магния и 52 г окиси этилена в 600 мл абсолютно-

го эфира (общий объем). Выход 63,4 г или 41,7% от теоретического. Т. кип. 134—136° при 14 мм; n_D^{20} 1,5420; d_4^{20} 1,0967; найдено MR_D 43,671; вычислено 43,329.

Найдено %: С 70,60; 70,64; Н 7,84; 7,87.

$C_9H_{12}O_2$. Вычислено %: С 71,02; Н 7,94.

Фенилуретан, т. пл. 75—76° (из спирта).

Найдено %: С 70,64; 70,56; Н 6,35, 6,26; N 5,14; 5,33.

$C_{16}H_{17}NO_3$. Вычислено %: С 70,83; Н 6,31; N 5,16.

По литературным данным т. кип. β -(2-метоксифенил)-этилового спирта 79—80° при 0,26 мм. n_D^{20} 1,5391; d_4^{20} 1,0889 [12]; т. пл. фенилуретана 76°.

2-Метоксистиrol. Из 38 г β -(2-метоксифенил)-этилового спирта при помощи 18,2 г едкого кали в присутствии 1 г гидрохинона. Выход 18,7 г или 55,8% от теоретического. Т. кип. 82—84° при 12 мм; n_D^{20} 1,5620; d_4^{20} 1,0100, найдено MR_D 43,156; вычислено 41,337.

По литературным данным т. кип. 2-метоксистиrolа 35° при 0,2 мм, 36,37° при 0,2 мм; n 1,5595 [12].

2-Этоксистиrol

2-Этоксибромбензол. Из 173 г 2-бромфенола, 56 г едкого кали и 130,8 г бромистого этила в 200 мл спирта. Выход 177 г или 88% от теоретического. Т. кип. 221—224°; n_D^{20} 1,5556; d_4^{20} 1,4223; найдено MR_D 45,414; вычислено 44,951.

Найдено %: С 47,39; 47,52; Н 4,51; 4,46; Br 39,94; 39,93.

C_8H_9BrO . Вычислено %: С 47,78; Н 4,51; Br 39,74.

По литературным данным т. кип. 2-этоксибромбензола 218°, 222—226° [11].

β -(2-Этоксифенил)-этиловый спирт. Из 172 г 2-этоксибромбензола, 20 г магния и 40 г окиси этилена. Выход 83 г или 58% от теоретического. Т. кип. 141—145° при 16—17 мм; n_D^{20} 1,5288; d_4^{20} 1,0552; найдено MR_D 48,564; вычислено 47,937.

Фенилуретан, т. пл. 65—66° (из спирта)

Найдено %: С 71,73; 71,81; Н 6,88; 6,92; N 4,04, 4,24.

$C_{17}H_{19}NO_3$. Вычислено %: С 71,55; Н 6,71; N 4,90.

По литературным данным т. кип. β -(2-этоксифенил)-этилового спирта 136—137° при 14 мм [13]. Фенилуретан, т. пл. 66°.

2-Этоксистиrol. Из 83 г β -(2-этоксифенил)-этилового спирта при помощи 37 г едкого кали в присутствии 2 г гидрохинона. Выход 45 г или 60,8% от теоретического. Т. кип. 112—113° при 27 мм или 94—96° при 13 мм; n_D^{20} 1,5468; d_4^{20} 0,9914; найдено MR_D 47,612; вычислено 45,955.

2-Пропоксистиrol

2-н-Пропоксибромбензол. Из 173 г 2-бромфенола, 56 г едкого кали и 135,3 г бромистого *n*-пропила в 200 мл спирта. Выход 151 г

или 70,2% от теоретического. Т. кип. 116—118° при 13—14 мм, n_D^{20} 1,5447; d_4^{20} 1,3556; найдено MR_D 50,143; вычислено 49,569.

Найдено %: С 49,74; 49,59; Н 5,18; 5,07; Вг 37,68; 38,09.

$C_9H_{11}BrO$. Вычислено %: С 50,25, Н 5,15; Вг 37,15.

β -(2-*n*-Пропоксифенил)-этиловый спирт. Из 150 г 2-*n*-пропоксидибромбензола, 16 г магния и 30 г окиси этилена. Выход 89 г или 71% от теоретического. Т. кип. 149—154° при 16 мм; n_D^{20} 1,5228; d_4^{20} 1,0336; найдено MR_D 52,270; вычислено: 52,565.

Найдено %: С 73,14; 73,16; Н 8,92; 8,94.

$C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,29; Н 8,94.

2-*n*-Пропоксистирол. Из 89 г β -(2-*n*-пропоксифенил)-этилового спирта при помощи 36 г едкого кали в присутствии 2 г гидрохинона. Выход 49 г или 61,1% от теоретического. Т. кип. 126—128° при 30 мм или 105—107° при 13—14 мм; n_D^{20} 1,5368; d_4^{20} 0,9803; найдено MR_D 51,664; вычислено 50,573.

2-*n*-Бутоксистирол

2-*n*-Бутоксибромбензол. Из 173 г 2-бромфенола, 56 г едкого кали и 150,7 г бромистого *n*-бутила в 200 мл спирта. Выход 164 г или 71,6% от теоретического. Т. кип. 248—250° или 134—135° при 16 мм; n_D^{20} 1,5370; d_4^{20} 1,3077; найдено MR_D 54,718; вычислено 54,187.

Найдено %: С 52,56; 52,54; Н 5,76; 5,78; Вг 34,64; 34,68.

$C_{10}H_{13}BrO$. Вычислено %: С 52,44; Н 5,72; Вг 34,89.

β -(2-*n*-Бутоксифенил)-этиловый спирт. Из 160 г 2-*n*-бутоксибромбензола, 16,8 г магния и 32 г окиси этилена. Выход 82 г или 60,5% от теоретического. Т. кип. 150—154° при 12 мм; n_D^{20} 1,5188; d_4^{20} 1,0245; найдено MR_D 57,535; вычислено 57,183.

Найдено %: С 73,89; 73,75; Н 9,25; 9,30.

$C_{12}H_{18}O_2$. Вычислено %: С 74,18; Н 9,39.

Фенилуретан, т. пл. 63—64° (из спирта).

Найдено %: С 73,04; 73,08; Н 7,49; 7,49; Н 4,23; 4,31.

$C_{10}H_{11}NO_3$. Вычислено %: С 72,81; Н 7,39; Н 4,46.

2-*n*-Бутоксистирол. Из 82 г β -(2-*n*-бутоксифенил)-этилового спирта при помощи 31 г едкого кали в присутствии 2 г гидрохинона. Выход 40 г или 53,7% от теоретического. Т. кип. 155—157° при 56 мм или 120—122° при 13 мм; n_D^{20} 1,5318; d_4^{20} 0,9551; найдено MR_D 53,928; вычислено 55,191.

2-Изоамилоксистирол

2-Изоамилоксибромбензол. Из 173 г 2-бромфенола, 56 г едкого кали и 151 г бромистого изоамила в 200 мл спирта. Выход 164 г или 64,9% от теоретического. Т. кип. 142—143° при 16 мм; n_D^{20} 1,5295; d_4^{20} 1,2601; найдено MR_D 59,558; вычислено 58,805.

Найдено %: С 54,46; 54,46; Н 6,23; 6,22; Вг 33,16; 33,14.

$C_{11}H_{15}BrO$. Вычислено %: С 54,32; Н 6,21; Вг 32,89.

β -(2-Изоамилоксифенил)-этиловый спирт. Из 160 г 2-изоамил-

оксидом бромбензола, 15,8 г магния и 31 г окиси этилена. Выход 6 г или 62,7% от теоретического. Т. кип. 155—159° при 11 мм; n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0204; найдено MR_D 60,644; вычислено 61,801.

Найдено %: С 74,55; 74,62; Н 9,51; 9,63.

$C_{13}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 74,96; Н 9,68.

2-Изоамилоксистирол. Из 86 г β -(2-изоамилоксифенил)-этилового спирта при помощи 30 г едкого кали в присутствии 2 г гидрохинона. Выход 33,9 г или 43,2% от теоретического. Т. кип. 126—129° при 14 мм; n_D^{20} 1,5250; d_4^{20} 0,9506; найдено MR_D 61,339; вычислено 59,809.

2-н-Гексилоксистирол

2-н-Гексилоксибромбензол. Из 173 г 2-бромфенола, 56 г едкого кали и 180 г бромистого *n*-гексила в 200 мл спирта. Выход 190 г или 73,9% от теоретического. Т. кип. 149—150° при 11 мм; n_D^{20} 1,5264; d_4^{20} 1,2283; найдено MR_D 64,307; вычислено 63,423.

Найдено %: С 56,10; 55,87; Н 6,59; 6,57; Br 31,30; 31,29.

$C_{12}H_{17}BrO$. Вычислено %: С 56,04; Н 6,66; Br 31,29.

β -(2-н-Гексилоксифенил)-этиловый спирт. Из 160 г 2-н-гексилоксибромбензола, 14,9 г магния и 30 г окиси этилена. Выход 68 г или 49,2% от теоретического. Т. кип. 188—189° при 20 мм; n_D^{20} 1,5042; d_4^{20} 1,0005; найдено MR_D 65,818; вычислено 66,419.

Найдено %: С 75,86; 75,81; Н 9,61; 9,47.

$C_{14}H_{22}O_2$. Вычислено %: С 75,63; Н 9,97.

2-н-Гексилоксистирол. Из 65 г β -(2-н-гексилоксифенил)-этилового спирта при помощи 21 г едкого кали в присутствии 2 г гидрохинона. Выход 32,3 г или 54% от теоретического. Т. кип. 158—160° при 20 мм; n_D^{20} 1,5208; d_4^{20} 0,9468; найдено MR_D 65,681; вычислено 64,427.

2-н-Нонилоксистирол

Бромистый *n*-нонил. В круглодонную колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой, помещают 270 мл воды, 308 г бромистого натрия и 345,6 г *n*-нонилового спирта и при перемешивании приливают по каплям 400 г концентрированной серной кислоты, после чего реакционную смесь кипятят в течение 6—8 часов. Отделяют органический слой, промывают водой, 5%-ным раствором соды, сушат хлористым кальцием и перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 94—97° при 13—14 мм. Выход бромистого *n*-нонила 272 г или 54,9% от теоретического. По литературным данным т. кип. бромистого *n*-нонила 91° при 9 мм.

2-н-Нонилоксибромбензол. Из 113,5 г 2-бромфенола, 36,7 г едкого кали и 130 г бромистого *n*-нонила в 135 мл спирта. Выход 144 г или 76% от теоретического. Т. кип. 179—181° при 7—8 мм или 183—185° при 10 мм; n_D^{20} 1,5162; d_4^{20} 1,1590; найдено MR_D 73,009; вычислено 77,227.

Найдено %: С 60,05; 60,23; Н 7,80; 7,84; Вг 26,48; 26,51.
 $C_{18}H_{23}BrO$. Вычислено %: С 60,18; Н 7,74; Вг 26,72.

β -(2-*н*-Нонилоксифенил)-этиловый спирт. Из 140 г 2-*н*-нонилоксибромбензола, 11 г магния и 25 г окиси этилена. Выход 64 г или 51,6% от теоретического. Т. кип. 200—203° при 10 мм; n_D^{20} 1,5028; d_4^{20} 0,9751; найдено M_{RD} 80,128; вычислено 80,273.

Найдено %: С 77,09; 77,18; Н 10,29; 10,40.
 $C_{17}H_{23}O_2$. Вычислено %: С 77,22; Н 10,67.

2-*н*-Нонилоксистирол. Из 18,2 г β -(2-*н*-нонилоксифенил)-этилового спирта при помощи 5 г едкого кали в присутствии 0,5 г гидрохинона. Выход 8,5 г или 50,0% от теоретического. Т. кип. 175—177° при 13 мм; n_D^{20} 1,5104; d_4^{20} 0,9296; найдено M_{RD} 79,319; вычислено 78,281.

В ы в о д ы

1. Просинтезировано тринадцать алкоксистиролов, из которых 4-*н*- и 2-*н*-пропокси-, 4-*н*- и 2-*н*-бутокси-, 4- и 2-изоамилокси-, 4-*н*- и 2-*н*-гексилокси- и 2-*н*-нонилоксистиролы, а также соответствующие им алкоксибромбензолы и β -(алкоксифенил)-этиловые спирты, через которые они получены, описываются впервые.

2. Показано, что увеличение алифатического радикала в алкоксигруппе сопровождается понижением температуры стеклования полимера. Полимеры *п*-алкоксистиролов обладают более высокой температурой стеклования, чем полимеры *о*-изомеров, хотя разница в температуре не велика. Температура стеклования у полимеров *п*-алкоксистиролов выше, чем у полимеров *п*-алкилстиролов; температурная разница—около 50°.

3. Предположено, что наличие кислородного атома между ароматическим ядром и алкильным радикалом вызывает появление водородной связи (за счет атомов водорода ядра), что в свою очередь приводит к более плотной упаковке полимерных цепей и, следовательно, к повышению температуры стеклования.

Более низкая температура стеклования полимеров *о*-алкоксистиролов объясняется пространственными затруднениями, вызываемыми алкоксигруппами, находящимися в *о*-положении к основной цепи полимера.

Институт элементоорганических соединений
 Академии наук СССР

Поступило 10 I 1957

Գ. Ս. Կօլեսնիկով, Գ. Մ. Պօղոսյան

ԱԼԿՕՔՍԻՍՏԻՐՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՍՏԵՐԱՑՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մեծամորիկուլ միացութիւնների կառուցվածքի և հատկութիւնների միջև եղած կապի ուսումնասիրութիւնն այդ միացութիւնների քիմիայի խնդիրներէց

մեկն է, որի լուծմանը նվիրված են մեծ թվով աշխատությունները Զհագեցած միացությունների պոլիմերացմամբ ստացված պոլիմերների համար այդ խնդիրն առաջին մոտավորությամբ կարելի է հանգեցնել ստացվող պոլիմերի հատկությունների վրա ելանյութ մոնոմերի կառուցվածքի ազդեցությունը պարզելուն: Պոլիմերների բնութագրություններից մեկը՝ ապակեցման ջերմաստիճանն է, որի մեծությունը հաճախ հնարավորություն է տալիս լուծել այս կամ այն պոլիմերն օգտագործելու բնագավառների հարցը:

Օվերբերգերը և աշխատակիցներն ուսումնասիրել են 4-ն-ալկիլատիրոլների պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանի վրա վինիլալին խմբի նկատմամբ պ-դիրքում գտնվող ալկիլալին տեղակալիչի մեծության ազդեցությունը և դաեւ, որ ալկիլալին տեղակալիչի երկարությունը մեծանալու հետ ընկնում է պոլիմերի ապակեցման ջերմաստիճանը և հասնում է նվազագույնի՝ ալկիլալին տեղակալիչում ածխածնի 10 ատոմ պարունակվելու դեպքում: Ալկիլալին ռադիկալի հետագա մեծացումը բերում է ապակեցման ջերմաստիճանի բարձրացման: Նույն պատկերն է նկատվել ալիլաթթվի և մեթակրիլաթթվի ն-ալկիլալին էսթերների պոլիմերների փխրունության ջերմաստիճանի վրա ն-ալկիլալին ռադիկալների մեծության ազդեցությունը որոշելիս:

Մենք հետաքրքիր համարեցինք պարզել ալկոքսիատիրոլների պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանի վրա վինիլալին խմբի նկատմամբ ալկոքսիլալին ռադիկալի մեծության և դիրքի ազդեցությունը, քանի որ արոմատիկ կորիզի և ալիլալին ռադիկալի միջև թթվածնի ատոմ մտցնելը պետք է արտահայտվի պոլիմերի հատկությունների, այդ թվում նաև ապակեցման ջերմաստիճանի վրա: Այդ նպատակով մենք սինթեզել և պոլիմերացրել ենք մի շարք պ- և օ-ալկոքսիատիրոլներ, որոշել ենք ստացված պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանը: Ցույց ենք տվել, որ օ- և պ-իզոմերների շարքում ալկոքսիլալին ալիֆատիկ ռադիկալի երկարությունը մեծանալու հետ ընկնում է պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանը. բացառություն է կուզում 4-իզոամիլոքսիատիրոլի պոլիմերը, որի ապակեցման ջերմաստիճանը փոքր-ինչ բարձր է 4-ն-բուտօքսիատիրոլի պոլիմերի ապակեցման ջերմաստիճանից: Ալկոքսիատիրոլների պ-իզոմերների պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճաններն այնքան բարձր են, քան օ-իզոմերների պոլիմերներինը, թեև ջերմաստիճանների այդ տարբերությունը մեծ չէ: Հետաքրքրական է, որ պ-ալկոքսիատիրոլների պոլիմերների ապակեցման ջերմաստիճանն այնքան բարձր է, քան պ-ալկիլատիրոլների պոլիմերներինը, որը պայմանավորված է արոմատիկ կորիզի և ալիլալին ռադիկալի միջև թթվածնի ատոմի առկայությամբ: Կարելի է ենթադրել, որ թթվածնի առկայության շնորհիվ պոլիմերի մոլեկուլների միջև կարող են առաջանալ շրածնական կապեր (ի հաշիվ արոմատիկ կորիզի շրածնի ատոմների), որն իր հերթին բերում է պոլիմերալին շղթաների այնքան խիտ դասավորման և, հետևապես, ապակեցման ջերմաստիճանի բարձրացման: օ-Ալկոքսիատիրոլների պոլիմերների ապակեցման այնքան ցածր ջերմաստիճանը բացատրվում է պոլիմերների հիմնական շղթալի նկատմամբ օ-դիրքում գտնվող ալկոքսիլ խմբերի առաջացրած տարածական դժվարություններով:

ЛИТЕРАТУРА

1. *C. G. Overberger, C. Frazier, J. Mandelman, H. F. Smith*, J. Am. Chem. Soc., 75, 3326 (1953).
2. *C. E. Rehberg, C. H. Fisher*, J. Am. Chem. Soc., 66, 1203 (1944).
3. *C. E. Rehberg, C. H. Fisher*, Ind. Eng. Chem., 40, 1426 (1948).
4. *Б. Л. Цетлин, В. И. Гаврилов, Н. А. Великовская, В. В. Кочкин*, Заводская лаборатория, XXII, 352 (1956).
5. *W. Körner*, Lieb. Ann., 137, 203 (1866).
6. *M. V. Grignard*, C. r., 141, 45 (1905).
7. *M. F. Bodroux*, C. r., 136, 378 (1903).
8. *A. Klages, A. Eppelshelm*, Ber., 36, 3592 (1903).
9. *E. Lippmann*, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1870, 548.
10. *А. А. Ароян*, Кандидатская диссертация. Ереван, 1951.
11. *A. Michaelis, W. Gelsler*, Ber., 27, 256 (1894).
12. *C. S. Marvel, D. W. Hein*, J. Am. Chem. Soc., 70, 1895 (1948).
13. *R. Stoermer, B. Kahlert*, Ber., 34, 1811 (1901).