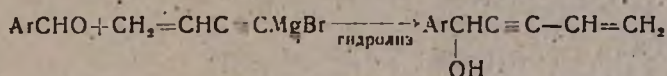


С. Г. Мацюян и Альб. А. Саакян

Синтез арилвинилэтинилкарбинолов

Ранее было показано, что при полимеризации винилэтинилкарбинолов происходит циклизация с одновременным участием двух молекул мономера и образованием высокомолекулярных линейно-циклических полимеров [1]. Представлялось интересным изучить, с одной стороны, способность ароматических винилэтинилкарбинолов к такой циклической полимеризации, с другой—влияние природы и положения заместителей в бензольном кольце на свойства образующихся при этом полимеров.

С этой целью мы осуществили синтез ряда арилзамещенных винилэтинилкарбинолов. В литературе известен первый представитель вторичных арилвинилэтинилкарбинолов—фенилвинилэтинилкарбинол, полученный Залькиндом и Куликовым [2]. Синтез осуществляли по общепринятой методике взаимодействием винилэтинилмагнийбромидом с ароматическими альдегидами:



Таким путем были получены следующие карбинолы: 2-метил-, 3-метил-, 4-метил-, 2,4-диметил-, 2,5-диметил-, 2,4,6-триметил-, 2-хлор-, 4-хлор-, 4-диметиламиновинилэтинилкарбинолы, а также α -нафтилвинилэтинилкарбинол. Физико-химические константы, выходы и данные элементарного анализа приведены в таблице, где для сравнения представлены также свойства фенилвинилэтинилкарбинола. Все полученные арилвинилэтинилкарбинолы представляют собой маслообразные жидкости, перегоняющиеся в вакууме (1—2 мм) без заметного разложения; некоторые из них затвердевают при охлаждении (ниже +10°). Наличие винилэтинильной сопряженной системы и ароматического ядра в молекуле карбинолов создает значительную экзальтацию молекулярной рефракции (1,3—2,7).

Синтезированные винилацетиленовые соединения способны полимеризоваться* при нагревании (80—160°) в присутствии или в отсутствии инициатора с образованием линейных растворимых полимеров.

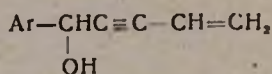
* Результаты исследования полимеризации будут опубликованы отдельно.

Экспериментальная часть

Исходные ароматические альдегиды готовили описанными в литературе способами [3,4].

Получение арилвинилэтинилкарбинолов. В раствор реактива Гриньяра, приготовленный из 6 г (0,25 г-ат.) магниевых стружек, 30 г (0,275 моля) бромистого этила и 150 мл абсолютного эфира, пропускали при охлаждении (-15°) 25 г винилацетилена. Реакция заканчивалась при кипячении в течение 2 часов. К приготовленному таким образом магнийбромвинилацетилену приливали по каплям при непрерывном перемешивании и охлаждении (-1°) 0,25 моля соответствующего аро-

Таблица



Ar	Выход в %	Т. кип. в $^{\circ}\text{C}/\text{мм}$	d_4^{20}	n_D^{20}	MR _D		Экзальтация ϵ_{MD}	А н а л и з			
								найдено		вычислено	
					найдено	вычислено		С	Н	С	Н
C_6H_5^*	83,5	112/2	1,0459	1,5721	49,77	48,45	1,32	—	—	—	—
2- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	60,3	108/1	1,0266	1,5733	55,30	53,07	2,23	83,60	7,30	83,68	7,02
3- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	73,8	115/1	1,0273	1,5702	55,01	53,07	1,94	83,54	7,10	83,68	7,02
4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	73,0	114/1	1,0208	1,5663	55,05	53,07	1,98	83,70	7,15	83,68	7,02
2,4-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	72,0	120/1	1,0162	1,5647	59,64	57,76	1,88	84,19	7,87	83,83	7,57
2,5-(CH_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$	80,0	122/1	1,0169	1,5651	59,60	57,76	1,84	83,79	7,52	83,83	7,57
2,4,6-(CH_3) $_3\text{C}_6\text{H}_2$	65,6	150/1	1,0078	1,5668	64,89	62,30	2,59	84,00	8,04	83,96	8,04
$\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7$	60,0	170/2	1,1352	1,6450	66,50	63,79	2,71	86,31 ¹	5,33	86,50	5,69
2- ClC_6H_4	60,0	172/2	1,1735	1,5796	54,59	53,32	1,27	18,2 ¹		18,40 ¹	
4- ClC_6H_4	70,5	152/1	1,1684	1,5788	54,86	53,32	1,54	18,09 ¹		18,40 ¹	
4-(CH_3) $_2\text{NC}_6\text{H}_3$	76,5	170/1	1,1051	1,6128	63,37	61,62	1,75	7,35 ²		6,95 ²	

* Литературные данные, т. кип. 119° при 4 мм; n_D^{20} 1,57467; d_4^{20} 1,0453 [2].

¹ Содержание хлора.

² Содержание азота.

матического альдегида в 20—50 мл эфира; затем после перемешивания (1—3 часа) при комнатной температуре реакционную смесь оставляли на ночь. Продукт разлагали 7%-ным раствором серной кислоты, экстрагировали эфиром, экстракт промывали раствором соды и высушивали серноокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме (1—2 мм). В случае диметиламинобензальдегида разложение комплекса производили насыщенным раствором хлористого аммония. Результаты опытов приведены в таблице.

В ы в о д ы

В связи с исследованиями по циклической полимеризации винил-ацетиленовых соединений синтезированы и охарактеризованы фенил-

винилэтинилкарбинол, 2-метилфенилвинилэтинилкарбинол, 3-метилфенилвинилэтинилкарбинол, 4-метилфенилвинилэтинилкарбинол, 2,4-диметилфенилвинилэтинилкарбинол, 2,5-диметилфенилвинилэтинилкарбинол, 2,4,6-триметилфенилвинилэтинилкарбинол, 2-хлорфенилвинилэтинилкарбинол, 4-хлорфенилвинилэтинилкарбинол, 4-диметиламинофенилвинилэтинилкарбинол и α -нафтилвинилэтинилкарбинол.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 8 II 1963

Ս. Դ. Մացոյան և Ա. Բ. Ս. Սահակյան

ԱՐԻԼՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ

Ա. մ. փ. ո. փ. ո. լ. մ.

Նպատակ ունենալով պարզել արոմատիկ շարքի վինիլէթինիլալին միացությունների պոլիմերացման մեխանիզմը և ուսումնասիրել ստացվող պոլիմերների հասկությունները՝ կախված արոմատիկ կորիզում տեղակալող խումբների բնույթից և դիրքից, ներկա աշխատանքում ձեռնարկել ենք մի քանի արիլվինիլէթինիլարինոլների սինթեզ: Ստացված և բնորոշված են հետևյալ միացությունները՝ ֆենիլ-, 2-միթիլֆենիլ-, 3-միթիլֆենիլ-, 4-միթիլֆենիլ-, 2,4-դիմիթիլֆենիլ-, 2,5-դիմիթիլֆենիլ-, 2,4,6-տրիմիթիլֆենիլ-, 2-քլորֆենիլ-, 4-քլորֆենիլ-, 4-դիմիթիլամինոֆենիլ- և α -նաֆթիլվինիլէթինիլարինոլները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морьян, Альб. А. Саакян, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 405 (1962).
2. Ю. С. Залькинд, А. И. Куликов, ЖОХ 15, 643 (1945).
3. Реакции и методы исследования органических соединений 7, 1958, 277.
4. Органические реакции. 8, ИЛ, Москва, 1956, 263.