

Значения констант сополимеризации
изопрена и п-формилстирола

Условия проведения сополимеризации	Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Файнмана—Росса		Константы сополимеризации, рассчитанные по методу Тьюдоша	
	r_1 изопрена	r_2 п-формилстирола	r_1 изопрена	r_2 п-формилстирола
Метанол	0,55	0,17	0,80	0,22
Бензол	0,55	0,18	0,80	0,20
Блок	0,60	0,15	0,77	0,21
Эмульсия	0,44	0,18	0,87	0,21

Согласно приведенным данным (табл. 3), константы сополимеризации изопрена и п-формилстирола в блоке, растворе и эмульсии практически постоянны и не зависят от условий проведения реакции. Сравнивая величины констант, рассчитанных двумя методами, можно отметить, что для п-формилстирола они имеют постоянное значение, в то время как константа сополимеризации изопрена больше при расчете по методу Тьюдоша, который в отличие от классического метода Файнмана—Росса позволяет учитывать взаимодействие диенов не только путем 1,4-присоединения, но и при 1,2- и 3,4-присоединении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Orr R. I., Williams H.—Can. J. Chem., 1952, v. 30, p. 108.
2. Barnett G. M., Cameron C. G., Thorat P. L.—J. Polym. Sci., 1970, v. A1, p. 3435.
3. Morton M., Gibbs W. E.—J. Polym. Sci., 1963, v. A1, p. 2679.
4. Павлов А. В., Бурькина Л. К., Зятыков И. П., Сагайдак Д. И.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим, биол., геогр., 1977, № 3, с. 26.
5. Багдасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации.—М., 1966, с. 144.
6. Abere I., Golfinger G., Naidus H., Mark H.—J. Phys. Chem., 1945, v. 49, p. 211.
7. Chapiro A.—J. Chem. Phys., 1950, v. 47, p. 723.
8. Fineman M., Ross S. D.—J. Polym. Sci., 1950, v. 5, p. 259.
9. Kelen T., Tudos F.—J. Macromol. Sci.—Chem., 1975, v. A9, p. 1.

Поступила в редакцию
30.10.79.

НИИ ПФП

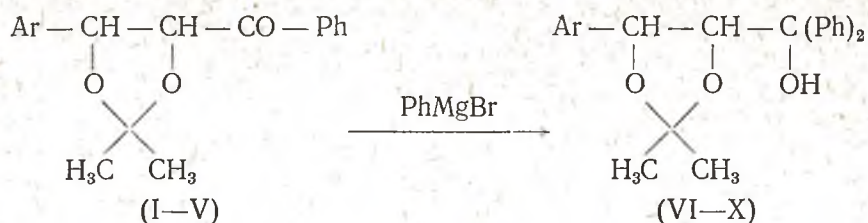
УДК 547.729

И. Г. ТИЩЕНКО, О. Н. БУБЕЛЬ,
Г. З. СТАСЕВИЧ, В. А. КОЗИНЕЦ

СИНТЕЗ КЕТАЛЕЙ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГЛИЦЕРИНОВ

В продолжение наших исследований по синтезу кеталей замещенных глицеринов [1] мы осуществили превращение ряда цис- и транс-4-бензоил-1,3-диоксоланов в кетали арилзамещенных глицеринов посредством взаимодействия названных 1,3-диоксоланов с бромистым фенилмагнием и алюмогидридом лития, а также гидрированием 1,3-диоксоланов над палладием.

Так, при реакции цис- и транс-2,2-диметил-5-арил-4-бензоил-1,3-диоксоланов (I—V) с бромистым фенилмагнием в эфире с выходом 77—85% получены соответственно цис- и транс-2,2-диметил-5-арил-4-(дифенилосиметил)-1,3-диоксоланы VI—X (таблица).



цис-I, цис-VI, транс-II, транс-VII $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$;
 цис-III, цис-VIII, транс-IV, транс-IX $\text{Ar} = 3\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$;
 цис-V, цис-X $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$

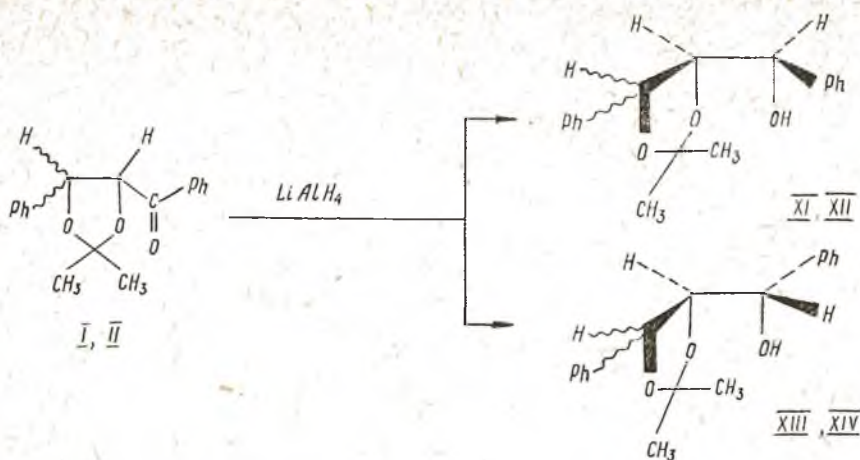
Кетали VI—XII

Номер соединения	Название соединения	Выход, %	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
				С	Н		С	Н
VI	цис-2,2-Диметил-5-фенил-4-(дифенилоксиметил)-1,3-диоксолан	81	140—141	79,8	6,5	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3$	80,0	6,7
VII	транс-2,2-Диметил-5-фенил-4-(дифенилоксиметил)-1,3-диоксолан	80	160—161	79,7	6,6	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3$	80,0	6,7
VIII	цис-2,2-Диметил-5-(м-толил)-4-(дифенилоксиметил)-1,3-диоксолан	78	136—137	79,9	6,8	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3$	80,2	7,0
IX	транс-2,2-Диметил-5-(м-толил)-4-(дифенилоксиметил)-1,3-диоксолан	83	148—149	80,1	7,1	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3$	80,2	7,0
X	цис-2,2-Диметил-5-(п-толил)-4-(дифенилоксиметил)-1,3-диоксолан	85	161—162	80,0	6,9	$\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3$	80,2	7,0
XI	эритро, цис-2,2-Диметил-5-фенил-4-оксибензил-1,3-диоксолан	95	94—95	76,0	6,8	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$	76,1	7,0
XII	эритро, транс-2,2-Диметил-5-фенил-4-оксибензил-1,3-диоксолан	93	75—76	75,9	6,9	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$	76,1	7,0

Строение полученных кеталей VI—X подтверждено данными спектров ПМР и элементного анализа.

В спектрах ПМР цис-кеталей VI, VIII и X сигналы протонов метильных групп находятся при 1,50 и 1,64 м. д., а сигналы протонов гидроксильной группы в области 2,40—2,44 м. д. Сигналы протонов 4-Н и 5-Н представлены квадруплетами с центрами дублетов при 5,10 и 5,42—5,46 м. д. ($J = 7,2$ Гц), а сигналы ароматических протонов — мультиплетами в области 6,60—7,42 м. д. В спектрах ПМР транс-кеталей VII и IX сигналы протонов метильных групп находятся в более сильном поле (1,46 и 1,59 м. д.) по сравнению с соответствующими сигналами цис-кеталей VI, VIII, X, а сигналы протонов гидроксильной группы (2,90, 2,91 м. д.) в более слабом поле. Сигналы протонов 4-Н и 5-Н представлены неразрешенными квадруплетами с центрами при 4,81 и 4,84 м. д. Константы спин-спинового взаимодействия протонов 4-Н и 5-Н, определенные из спектров ПМР кеталей VII и IX в ацетонитриле, равны 7,8 Гц. Ароматические протоны представлены мультиплетами в области 6,60—7,52 м. д.

При восстановлении карбонильной группы 1,3-диоксоланов I и II алюмогидридом лития в эфире получены с выходом 96% кетали глицеринов XI, XIII и XII, XIV соответственно.



Восстановление карбонильной группы протекает в соответствии с «циклической моделью» правила Крама [2] с преимущественным образованием эритро-изомеров XI (3:1) и XII (2:1), а при каталитическом гидрировании 1,3-диоксоланов I и II над палладиевой чернью с количественным выходом образуются только эритро-изомеры XI и XII.

Строение кеталей XI и XII подтверждено спектрами ПМР (см. рисунок).

Для установления стереохимии кеталей XI и XII использован метод, основанный на измерении отношения оптических плотностей поглощения внутримолекулярно связанной и свободной гидроксильных групп $D_{\text{вн}}/D_{\text{св}}$ в ИК спектрах разбавленных растворов 4-оксипентил-1,3-диоксоланов [3]. Меньшие значения $D_{\text{вн}}/D_{\text{св}}$ в кеталах XI и XII (0,91 и 1,23 соответственно) по сравнению со значениями диастереоизомеров XIII и XIV (1,69 и 1,83) * свидетельствуют об эритро-конфигурациях кеталей XI и XII.

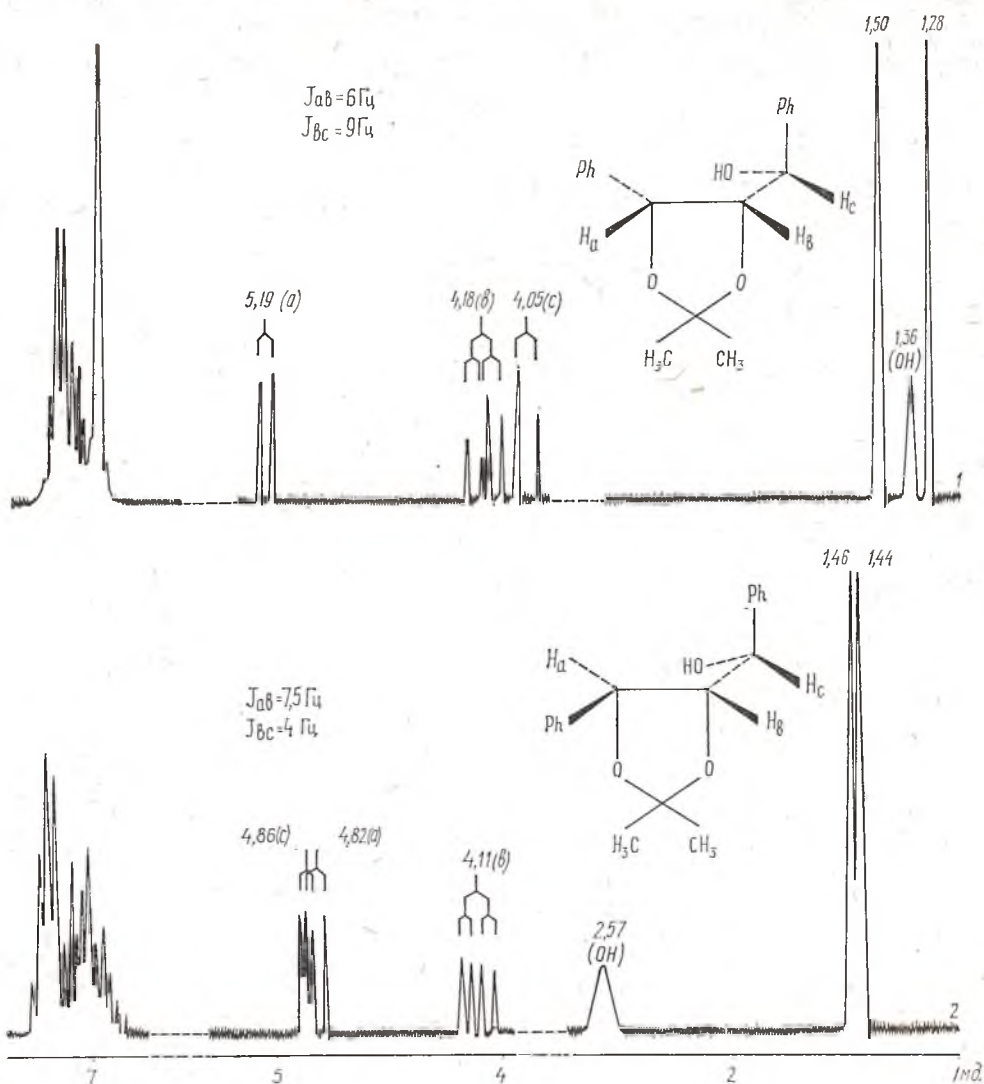
Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре JNM-PS-100 с рабочей частотой 100 МГц в виде 10%-ных растворов в CCl_4 или ацетонитриле, внутренний стандарт — ТМС. ИК спектры разбавленных растворов ($4 \cdot 10^{-3}\text{M}$) образцов в CCl_4 получены на спектрофотометре UR-20. Ход реакции и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol, элюент — эфир — гексан 1:1.

Кетали VI—X. К раствору бромистого фенилмагния, полученному из 0,02 моль магния и 0,02 моль свежеперегнанного бромбензола в 20 мл эфира, добавили по каплям раствор 0,01 моль 1,3-диоксолана I—V в эфире, нагрели на водяной бане до кипения и через 1 ч реакционную смесь разложили раствором хлористого аммония. Органический слой отделили, сушили поташом и после удаления эфира остаток кристаллизовали из изопропилового спирта. Получили VI—X (см. таблицу).

Взаимодействие 1,3-диоксоланов I и II с алюмогидридом лития. К раствору 0,76 г (0,02 моль) алюмогидрида лития в эфире добавили по каплям раствор 5,64 г (0,02 моль) 1,3-диоксолана I или II и кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Реакционную смесь разложили последовательным добавлением 0,8 мл воды, 0,8 мл 10%-ного водного раствора едкого натра и 3,1 мл воды. Выпавший осадок гидроокиси алюминия отфильтровали, фильтрат сушили поташом и после удаления эфира получили в виде медленно кристаллизующегося масла смеси диастереоизомеров XI и XIII (3:1) или XII и XIV (2:1), выход 96%. Кристалли-

* В приведенные значения введена поправка на содержание в образцах XIII и XIV эритро-изомеров XI и XII.



Спектры ПМР кеталей XI (1) и XII (2)

зацией из смеси гексан — эфир 5:1 выделили XI и XII (см. таблицу), кеталь XIII получили в виде эквимолекулярной смеси с XI (1:1) с $t_{пл}$ 105° С, а кеталь XIV — в виде масла с примесью XII (20%).

Гидрирование 1,3-диоксоланов I, II. Раствор 0,02 моль 1,3-диоксолана I (II) в 100 мл метилового спирта, содержащий 1 г активированной палладиевой черни, приготовленной по Киндлеру [4], интенсивно перемешивали в атмосфере водорода до поглощения 0,02 моль последнего (20—30 мин). Катализатор отфильтровали, метанол удалили при пониженном давлении и кристаллизацией из водного метилового спирта получили XI (XII) (см. таблицу).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З., Козинец В. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 15.
2. Моррисон Дж., Мошер Г. Асимметрические органические реакции.— М., 1973, с. 107.
3. Calinaud P., Gelas J.— Bull. Soc. Chim. France., 1975, p. 1237.
4. Kindler K., Schärfe E., Henrich P.— Ann. Chem., 1949, v. 565, p. 51.

Поступила в редакцию
25.09.80.

Кафедра органической химии