

3. Birchall J M, Phorpe D H, *J Chem. Soc.*, 2898 (1966)
4. А.А.Ахрем, А.И.Кузнецова. Тонкослойная хроматография. М.-Л., "Наука", 1965.
5. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., "Наука", 1963.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-ОКСИДИФЕНИЛАМИНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Е.Е.Сироткина, Р.М.Коган

Исследование взаимодействия виниловых эфиров с ароматическими соединениями, у которых две активные группы: гидроксильная и аминогруппа, представляет интерес для получения виниловых мономеров и полимеров. При использовании ароматических аминоалкоголей с гидроксильной группой в боковой цепи с хорошим выходом синтезированы, вместо ожидаемых алкениловых эфиров, циклические аддукты / 1 /. Описаны виниловые эфиры аминифенолов и оксидифениламинов, полученные винилированием по Реппе, причем реакционно способной оказалась только гидроксильная группа / 2 /.

В данной работе изучено поведение 4-оксидифениламина в реакции винилового обмена с винилацетатом в присутствии солей ртути и серной кислоты. Количество прореагировавших аминогрупп определялось методом нитрозирования / 3 /, конверсия оксигрупп рассчитана как разность между общей конверсией винилацетата и количеством прореагировавших аминогрупп.

Как видно из данных, приведенных в табл. I, скорость взаимодействия $>N$ и $-OH$ -групп зависит от соотношения исходных реагентов, причем наиболее активной является аминогруппа. N -винильная группа в условиях реакции сразу полимеризуется, а винилоксигруппа не претерпевает дальнейших превращений.

Введение электродонорной оксигруппы в пара-положение ведет к перераспределению электронной плотности в молекуле амина /4/, которое сопровождается увеличением отрицательного заряда на атоме азота. Этим, по-видимому, объясняется преимущественное перевинилирование 4-оксидифениламина по аминогруппе.

При соотношении амин:винилацетат = 1:1 продукты реакции представляют собой N -виниловые олигомеры, содержащие незамещенные окси-группы; при избытке винилацетата по отношению к

Таблица I

Влияние соотношения исходных реагентов на взаимодействие винилацетата с 4-оксидифениламинами.

№ № п/п	Винил- ацетат, моль/л	Конверсия 4-оксидифе- ниламина			Выход олиго- меров, % от теории	Количе- ство \bar{N} , % най- дено	Непре- дельность олигоме- ров (по Мартину)
		Кон- версия NH - групп, % от теории	Конвер- сия OH - групп, % от теории	* CH_2COOH , % от тео- рии			
I	2,0	92,3	0,8	91,3	70,3	6,5I	-
2	2,5	96,4	9,5	105,2	71,2	6,43	-
3	3,0	98,3	30,4	128,7	74,5	6,32	21,8
4	3,5	99,8	58,6	158,4	76,5	6,38	42,7
5	4,0	99,4	91,3	190,7	80,3	6,2I	59,4
6	4,5	99,6	93,9	193,5	82,8	5,94	63,8
7	5,0	99,4	95,7	194,1	81,5	5,8I	74,0

- Примечание. I. Количество 4-оксидифениламина 2,0 моль/л.
 2. Температура реакции 20°C.
 3. Количество ацетата ртути 1% от веса амина.
 4. Соотношение между ацетатом ртути и серной кислотой - 1:6 моль/моль.
 5. Количество воды 0,2 моль/л.

* В расчете на I подвижный атом водорода.

амину больше двух в реакцию полностью вступают амино- и оксигруппы. Таким образом, варьируя соотношения исходных реагентов можно синтезировать *N*-виниловые олигомеры дифениламина, содержащие определенное число окси- и винилоксигрупп.

Строение олигомеров во многом зависит от температурных условий реакции. Как видно из данных, приведенных в табл.2, при понижении температуры до -20°C уменьшается количество прореагировавших аминогрупп при одновременном увеличении конверсии оксигрупп, что хорошо согласуется с литературными данными о большей активности фенолов по сравнению с аминами в реакции перевинилирования при низких температурах / 5 /.

Таблица 2

Влияние температуры реакции на взаимодействие
винилацетата и 4-оксидифениламина

№ № п/п	T ^o C	Конверсия 4-оксидифениламина		Количество выделенной уксусной кислоты, % от теории	Выход олигомеров, % от теории	Неопределенность олигомеров, %
		Конверсия NH-групп, % от теории	Конверсия OH-групп, % от теории			
1	20	92,3	0,8	93,1	70,3	-
2	10	87,5	3,7	94,2	68,4	-
3	0	75,4	14,4	91,2	69,2	10,8
4	-10	42,0	49,3	89,3	40,2	46,2
5	-20	36,4	51,0	86,4	35,8	47,3

Примечание. 1. Соотношение исходных реагентов 1:1.
2. Время реакции 2 часа.
3. Количество ацетата ртути 1% от веса амина.
4. Соотношение ацетата ртути и серной кислоты 1:4.

Экспериментальная часть

В трехгорлую термостатированную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, при температуре 30°C загружают 45 мл ацетона, 9,25 г 4-оксидифениламина, 6 мл свежеперегнанного винилацетата, 0,09 г ацетата ртути, 0,085 мл серной кислоты ($d = 1,84$ г/мл). За ходом реакции следят по выделяющейся уксусной кислоте, после прекращения выделения которой реакционную смесь выливают в 500-600 мл воды. Выпавший полимер отфильтровывают. Выход 7 г

(69 % от теор.) М.в. 1570 (криоскопия). Т.р. 115-127°C.

В ИК-спектре полимера (ИКС-14а, вазелиновое масло) отсутствуют полосы поглощения в области 3400-3600 см⁻¹, характерные для вторичной аминогруппы и оксигруппы, появляются полосы поглощения в области 1625 см⁻¹, 995 см⁻¹, соответствующие поглощению концевой винильной группы, что подтверждает структуру поли-*N*-(4-винилокси)-винилдифениламина.

Полимер представляет собой порошок темновиншевого цвета, хорошо растворимый в кетонах, диметилформамиде, водных растворах щелочей.

Литература

1. W.H. Watanabe. *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 2833, (1957).
2. М.Ф. Шостаковский. *ЖОХ*, 31, 1237, (1961).
3. Р.П. Ластовский, Ю.М. Ванштейн. Технический анализ в производстве промежуточных продуктов и красителей. М., Госхимиздат, 1958, с. 173.
4. С.П. Муштакова, Н.С. Фрункина, Л.А. Грибов. *ЖАХ*, 26, 430, (1971).
5. R. Adelman. *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 2678, (1953).

СИЛИКАТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ВАРКЕ СТЕКЛА ДИОКСИДОВОГО СОСТАВА

П.Г. Усов, В.И. Верещагин, Е.П. Цимбалюк

В последнее время усиленно ведутся работы в области получения ситаллов с хорошими диэлектрическими характеристиками. Наиболее перспективными в этом отношении являются ситаллы с диоксидоподобной кристаллической фазой. Исследованиями ряда авторов показано, что такие ситаллы имеют не только хорошие механические и химические характеристики / 1 /, но и неплохие диэлектрические свойства / 2 /. Нами в проведенной ранее работе / 3 / показано, что кристаллизация диоксидовых составов стекол протекает легко и без образования побочных продуктов только на основе природного минерала - тремолита.

Тремолит $Ca_2Mg_5[Si_8O_{22}](OH)_2$ - типичный представитель амфиболовых минералов, для структуры которого характерны бесконечные ленты $[Si_4O_{11}]_{\infty}$, представляющие собой сдвоенные пироксеновые цепочки $[SiO_3]_{\infty}$. Синтез диоксида из тремолита происходит