

**СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ
ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА**

**XIX. К ВОПРОСУ О РОЛИ ТИОНИЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В ИОННОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ВИНИЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева

Нами ранее было показано, что винилсульфиды проявляют в ионной полимеризации значительно меньшую активность, чем их кислородные аналоги — простые виниловые эфиры [1, 2]. Это было отнесено за счет меньшей нуклеофильности двойной связи винилсульфидов. Однако ряд других данных свидетельствует о том, что нуклеофильность двойной связи этих соединений достаточно высока. Так, Прайс с сотрудниками, изучая ультрафиолетовые и инфракрасные спектры винилсульфидов, обнаружили наличие значительного сопряжения атома серы с двойной связью [3, 4]. Этот же факт подтвержден нами при исследовании спектров комбинационного рассеяния этих соединений, где обнаружено значительное снижение C = C частоты при резком росте ее интенсивности по сравнению с углеводородами. Отсюда можно сделать вывод о том, что молекула винилсульфида должна легко претерпевать смешение электронов как полярного

типа $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\circ}{\text{S}}\text{R}$, так и по типу бирадикала $\text{CH}_2-\overset{\circ}{\text{C}}\text{H}-\overset{\circ}{\text{S}}\text{R}^*$. Такой

эффект должен способствовать проявлению значительной активности в реакциях как со свободными радикалами, так и с реагентами катионного характера.

Первый тезис действительно подтверждается — винилсульфиды легко полимеризуются под влиянием правильно подобранного свободнорадикального инициатора [1, 5, 6]. При свободнорадикальной совместной полимеризации Прайсом с сотрудниками [3, 4] найдены высокие значения фактора электронной стабилизации Q , свидетельствующие о легкости взаимодействия C = C-связи со свободными радикалами. Соответствующие сополимеры образуются с высоким выходом [7].

Более тщательный анализ того, что известно о ионных реакциях винилсульфидов, свидетельствует о том, что некоторые из них протекают с достаточной скоростью; например, присоединение галоидоводорода [8] или диалкилдитиофосфорных кислот [9], по правилу Марковникова, приводят к количественному выходу продуктов и сопровождаются экзотермическим эффектом. На первый взгляд это противоречит тому, что ионная полимеризация винилсульфидов идет с большим трудом. Однако этому противоречию можно найти объяснение, если учсть, что в молекуле винилсульфида фактически есть два реакционных центра: двойная связь и гетероатом с двумя неподеленными парами электронов. Приведенные выше ионные реакции присоединения отличаются той особенностью, что осуществляются без катализатора, а присоединяющиеся реагенты, являющиеся сильными

* Прайс [3] допускает возможность образования бирадикального состояния, близкого к образующемуся при световом возбуждении.

кислотами, вместе с тем не склонны к образованию комплексов с атомом серы. Иное дело при ионной полимеризации, где катализаторами являются галогениды металлов; в этом случае комплексные соединения тиониевого типа несомненно могут образоваться, особенно если учесть малую концентрацию катализатора и большой избыток мономера. (Известно [10, 11], например, что сульфиды являются хорошими селективными адсорбентами BF_3 , а комплексы многих сульфидов с солями тяжелых металлов служат для их идентификации.) Снижение действующей концентрации катализатора должно привести к замедлению реакции полимеризации.

Однако вопрос о влиянии гетероатома на реакционную способность соседней двойной связи довольно сложен. Оксониевая теория [12] объясняет легкость ионных реакций виниловых эфиров (с реагентами HX) образованием и легкой диссоциацией оксониевых комплексов с присоединяющимся реагентом или катализатором. При их распаде допускается образование ионов, дающих начало реакции. Способность кислорода образовывать нестойкие комплексы облегчает, вероятно, реакции по двойной связи также за счет пространственного сближения реагирующих веществ. Одним из нас и Чекулаевой [13] показано, что это «активирующее» действие кислорода нейтрализуется, если в молекуле присутствует атом азота, способный к образованию устойчивых комплексов аммониевого типа. При изучении реакции виниловых эфиров этианоламинов общей формулы $\text{CH}_2=\text{CHOC}_2\text{H}_2\text{NR}_2$ было показано, что склонность к ионным реакциям проявляется тем меньше, чем большей основностью обладает атом азота, что, в свою очередь, зависит от характера заместителей R. Гантмахер и Медведев [14] показали, что AlCl_3 не может вызывать полимеризацию акрилонитрила, так как образует с ним устойчивый комплекс, который авторам, однако, не удалось выделить. Хорошо известно, что склонность к комплексообразованию по типу ониевых соединений возрастает к ряду $\text{O} < \text{S} < \text{N}$, причем атом серы приближается по свойствам к атому азота, хотя и проявляет себя как более слабый комплексообразователь.

Для проверки высказанных выше соображений был синтезирован ряд виниловых соединений, содержащих серу как рядом с двойной связью, так и в удалении от нее, и отличающихся основностью атома серы. Синтез этих веществ осуществляли путем винилирования соответствующих меркаптанов или спиртов. Полимеризация этих соединений была изучена под влиянием ряда ионных катализаторов: $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SnCl_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ *. Результаты приведены в табл. 1, где синтезированные соединения расположены в порядке понижения их склонности к полимеризации. Из рассмотрения таблицы видно, что легкость полимеризации под влиянием того или иного катализатора, действительно, зависит не от свойств двойной связи взятого соединения, а скорее определяется основностью атома серы. Так, винилфенилсульфид обладает наибольшей активностью в ионной полимеризации и дает полимер в присутствии хлорного железа, по-видимому, потому, что атом серы в его молекуле имеет наименьшую склонность к комплексообразованию, ввиду сопряжения его свободных электронов с π -электронами фенильного кольца. Такой тип взаимодействия для разнообразных арилсульфидов доказан при изучении их спектров [15]; о нем свидетельствует значительный инкремент молекулярной рефракции [16], а также некоторые косвенные химические данные [17]. Дивиниловый эфир монотиоэтиленгликоля полимеризуется в присутствии хлорного железа, по-видимому, только по О-винильной группе, так как образуется жидкий полимер, а не твердый, трехмерный. Однако минимальное необходимое количество катализатора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1%) для этого серусодержащего винилового соединения значительно выше, чем для обычных винилалкиловых эфиров (0,01—0,05 %) [18]. Несколько неожидан-

* Этот слабый ионный катализатор был избран нами по той причине, что он применяется в промышленном масштабе для полимеризации простых виниловых эфиров.

Таблица 1

Ионная полимеризация виниловых соединений, содержащих серу

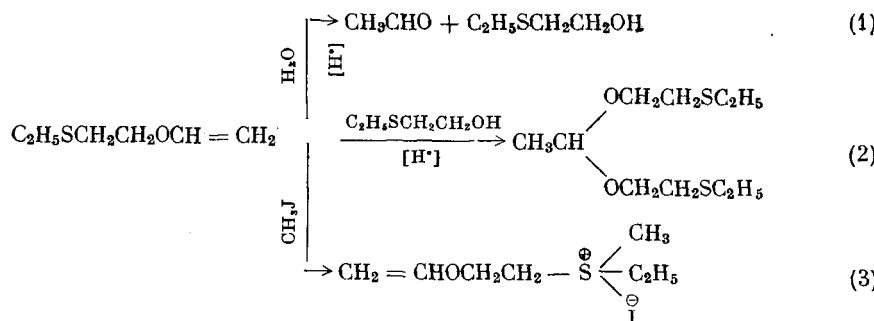
Формула	Условия реакции				Полимер		Ссылки на литературу	
	Катализатор		Температура, °C	Время, час.	Выход, %	Молекулярный вес		
	наименование	количество, вес. %						
<chem>CH2=CH-S-C6H5</chem>	FeCl3·6H2O SnCl4 BF3·(C2H5)2O	1 1 1	45 45 35	3 3 2	68 66 60	3050	—	
<chem>CH2=CHOCH2CH2-S-CH=CH2</chem>	FeCl3·6H2O BF3·(C2H5)2O	1 2 капли	60	4	45	Жидкий Бурное осмоление	[2]	
<chem>CH2=CH-S-C(CH3)3</chem>	FeCl3·6H2O BF3·(C2H5)2O	1 0,5	60	3	40	300 Бурное осмоление	—	
<chem>CH2=CH-S-C2H5</chem>	FeCl3·6H2O SnCl4 BF3·(C2H5)2O	1 1 1	60 70 60	3 2 3	0 70 95	2100	[2]	
<chem>CH2=CHSC2H5CH2OC4H9</chem>	BF3·(C2H5)2O	1	60	3	62	2800	[2]	
<chem>CH2=CHOCH2CH2SC2H5</chem>	FeCl3·6H2O FeCl3·6H2O BF3·(C2H5)2O	1 1 5	90 35/4 65	1 1 63	0 0 50	2300—2700	—	
<chem>CH2=CH-S-CH2CH2SC2H5</chem>	BF3·(C2H5)2O BF3(C2H5)2O	1 30	60 60	3 75	0 10	--	—	

ной явились высокая склонность к ионной полимеризации для *трет*-бутилвинилсульфида; полученный полимер имеет, однако, очень низкий молекулярный вес. Возможно, что в этом случае образуется непрочный комплекс с катализатором. Есть указания на нестабильность комплексов сульфидов с сульфидами, содержащими *трет*-бутильный радикал у атома серы [19].

Все другие приведенные в таблице виниловые соединения не дают полимеров в присутствии хлорного железа, а β -этилмеркаптоэтиловинилсульфид, содержащий в молекуле два атома серы, не полимеризуется даже под влиянием эфирата трехфтористого бора.

Интересно, что 1-меркаптоэтил-2-винилоксистан, совершенно не дающий полимеров в присутствии хлорного железа, в реакциях, катализируемых хлористым водородом, ведет себя как типичный виниловый эфир [12]. Так, он полностью гиролизуется за 2 часа под влиянием 1 N раствора солянокислого гидроксилиамина и количественно присоединяет спирт с обра-

зование ацеталей; вместе с тем, он реагирует с йодистым метилом, давая соответствующий йодметилат:



Если учесть, что атом серы не образует комплексов с галоидоводородными кислотами, то такое поведение становится вполне понятным.

Для того чтобы подтвердить высказанные предположения, была предпринята также попытка приготовить комплексные соединения некоторых виниловых серусодержащих и тиовиниловых эфиров. Ранее было уже показано, что винилэтилсульфид в эфирной среде дает с HgCl_2 комплекс сложного состава [1]. Выделить йодметилат винилэтилсульфида нам не удалось. Этого, впрочем, и следовало ожидать на основании уже известных работ, доказавших неустойчивость триалкилвинилсульфониевого иона [20].

Интересные результаты были получены при реакции винилэтилсульфида с безводным хлорным железом. Эта соль медленно растворяется в винилсульфиде без разогревания. По испарении избытка винилсульфида остаются вязкие темноокрашенные остатки полимерного характера, из которых хлорное железо не извлекается ни водой, ни другими растворителями. Эти данные свидетельствуют о том, что комплексы катализаторов с сульфидами действительно образуются и, по-видимому, в определенных условиях они сами являются слабыми катализаторами полимеризации.

Приведенное здесь обсуждение материала и эксперименты свидетельствуют о том, что при реакции ионной полимеризации, катализированной галогенидами металлов, благодаря наличию реакционноспособного атома серы, процесс может приобрести иное направление, и двойная связь может остаться незатронутой. Избирательная реакционная способность винилсульфидов, направленная преимущественно по атому серы, а не по двойной связи, может проявляться и в других реакциях этих соединений, как, например, в реакциях окисления до винилсульфоксидов и сульфонов [21] или в реакции винилсульфидов с суклером в спиртовой среде, приводящей к количественному отрыву меркаптогруппы [22].

Экспериментальная часть

Синтез виниловых соединений, содержащих серу, и их реакции описаны в том порядке, в котором эти соединения расположены в табл. 1. Полимеризацию проводили в трехгорлых колбочках, снабженных мешалкой, обратным холодильником, термометром и газоподводящей трубкой, через которую непрерывно пропускали слабый ток очищенного сухого азота. Для полимеризации брали 5—10 г винилового соединения. Катализатор вносили в один прием при помощи градуированной капельницы через специальное отверстие в газоподводящей трубке. Методы очистки полимеров указаны особо в каждом отдельном случае. Все молекулярные веса определяли криоскопически в бензоле. Катализаторы SnCl_4 и $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ применяли свежеперегнанные и их вносили без разбавителя; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — в виде 5%-ного раствора в сухом бутаноле.

Винилфенилсульфид был получен винилированием тиофенола в бутаноле или диоксане, как это описано ранее [23], и очищен разгонкой в вакууме на цельностеклянной колонке в 20—25 теоретических тарелок. Была использована фракция с т. кип. $56^{\circ}/4 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,5890$. Переянный винилфенилсульфид сохраняли в запаянных ампулах под азотом. Перед опытом каждый раз проводили разгонку, так как при хранении винилфенилсульфид частично полимеризуется. Однако очищенный указанным образом продукт при хранении не темнел, в отличие от продукта, употреблявшегося ранее Прайсом с сотрудниками [4]. Полимеризацию винилфенилсульфида в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ проводили при 35° , так как при более высоких температурах, оптимальных для винилалкилсульфидов [2], происходило бурное вскипание и обугливание реакционной массы. Полимеры очищали повторным растворением в бензоле и осаждением десятикратным количеством метанола с последующим высушиванием в вакууме до постоянного веса при 60° .

Дивиниловый эфир монотиоэтиленгликоля (1-винилокси-2-винилмеркаптоэтан) был получен винилированием моно-винилового эфира этиленгликоля, как это описано ранее [24], и имел константы, полностью соответствующие литературным: т. кип. $40^{\circ}/7 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4992$. В присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ полимера получить не удалось, так как происходило бурное выкипание и образование нерастворимых темных хлопьев. В присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получен вязкий полимер, растворимый в бензоле и диоксане.

tert-Бутиловый винилсульфид. Исходный *tert*-бутилмеркаптан был приготовлен из бромистого *tert*-бутила (полученного из изобутилена и HBr) действием тиомочевины в спиртовом растворе и имел т. кип. $64^{\circ}/758 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4225$, что соответствует литературным данным [16]. *tert*-Бутиловинилсульфид был получен винилированием *tert*-бутилмеркаптана в условиях, указанных в табл. 2. Применение диоксана облегчает винилирование, однако ввиду близких точек кипения *tert*-бутиловинилсульфида и диоксана, а также значительной растворимости *tert*-бутиловинилсульфида в воде (что не позволяет удалять диоксан отмытием) более чистый продукт был получен в опытах без растворителя. После выгрузки

Таблица 2

Винилирование *tert*-бутилмеркаптана

Меркаптана, г	Ацетилена, г	КОН., мол. %	Растворителя, мл	Условия реакции		Выход тиоэфира, %
				тепл., °С	время, час	
12,4	10,0	26	Диоксан 20 мл	110—130	2	70
16,0	8,5	20	Без растворителя	140	2,5	50
12,0	9,0	20	—	160	2,5	30

из автоклава реакционную массу разбавляли серным эфиром, сушили Na_2SO_4 и перегоняли. Сырой тиоэфир имел т. кип. $114—117^{\circ}$, $n_D^{20} 1,4589$. После многократных разгонок был получен *tert*-бутиловинилсульфид с т. кип. $112^{\circ}/744 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4622$, $d_4^{20} 0,8397$ (в литературе [25] указана т. кип. 117° , $n_D^{20} 1,4622$, $d_4^{20} 0,840$), $MR_{\text{найд.}}$ 37,99, $MR_{\text{выч.}}$ 37,47.

Найдено %: C 61,84; 61,95; H 10,12; 10,45; S 27,23; 27,18
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}$. Вычислено %: C 62,00; H 10,41; S 27,59

При гидролизе гидроксиламиновым методом (40° , 2 часа, 0,1 н. раствор $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) определено содержание тиоэфира 91,5%. Титрование *tert*-бутиловинилсульфида суплемовым методом [22] оказалось неприменимым,

так как вместо ожидаемого образования меркурхлорида *трет*-бутилтиола при действии супьемы наблюдалось выделение металлической ртути; в результате за 3 часа при 25° титрованием было найдено 1,2 эквивалента кислоты. Полимер, полученный под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выделяли путем удаления мономера в вакууме $2 \cdot 10^{-2} \text{ мм}$, так как ввиду малого молекулярного веса его не удалось очистить переосаждением.

Винилэтилсульфид. Получение [1] и полимеризация в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ описаны подробно ранее [2]. Полимер с SnCl_4 получали в стандартных условиях и очищали переосаждением из бензольного раствора метанолом с последующей сушкой в вакууме.

β -Бутилоксиэтилвинилсульфид. Получение [22] и полимеризация в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ подробно описаны ранее [2].

1-Меркаптоэтил-2-винилоксиэтан. а) Для синтеза была использована реакция винилирования β -этилмеркаптоэтанола (β -ЭМЭ) при 135—145° в присутствии 20 мол % KOH ; выход 40—60%. Реакционную массу после выгрузки из автоклава и разбавления серным эфиrom много-кратно отмывали водой для удаления примесей непрореагировавшего спирта и сушили над Na_2SO_4 . После испарения серного эфира и перегонки в вакууме 1-меркаптоэтил-2-винилоксиэтан имел т. кип. $39^\circ/4 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4735$. После разгонки в вакууме на колонке в 10—15 теоретических тарелок т. кип. $47,2^\circ/6 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4735$, $d_4^{20} 0,9531$, $MR_{\text{найд.}} 38,91$, $MR_{\text{выч.}} 39,05$.

Найдено %: С 54,52; 54,58; Н 9,03; 9,16; S 24,39; 24,25
 $\text{C}_{8}\text{H}_{12}\text{OS}$. Вычислено %: С 54,54; Н 9,08; S 24,27

б) *Гидролиз гидроксиламиновым методом* (уравнение 1). 0,1982 г 1-меркаптоэтил-2-винилоксиэтана и 10 мл 0,1 н. $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ оставили на 2 часа при 30—35°. Титрованием 0,1 н. NaOH в присутствии бромфенолового синего было найдено, что содержание винилового эфира равно 96,7%.

в) *Присоединение* β -ЭМЭ (уравнение 2). К смеси 6,6 г (0,05 моль) 1-меркапто-2-винилоксиэтана и 5,3 г (0,05 моль) β -ЭМЭ в колбочке с мешалкой добавили 1 каплю 33%-ной соляной кислоты. Наблюдался подъем температуры до 90°. Реакционную массу перемешивали 6 час. при комнатной температуре, после чего при разгонке получили 11,5 г (выход 90% от теоретического) $\beta\beta'$ -димеркаптоэтилдиэтилового ацетала с т. кип. 120 — $122^\circ/3 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4880$. После повторной разгонки продукт имел т. кип. $135^\circ/3,5 \text{ мм}$, $n_D^{20} 1,4881$, $d_4^{20} 1,1019$, $MR_{\text{найд.}} 67,44$, $MR_{\text{выч.}} 67,60$ и представлял собой жидкость с резким запахом, слегка окрашенную в фиолетовый цвет.

Найдено %: С 50,43; 50,33; Н 9,46; 9,41; S 27,04; 26,99
 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено %: С 50,37; Н 9,30; S 26,88

г) *Получение йодметилата* (уравнение 3). 6,6 г 1-меркаптоэтил-2-винилоксиэтана (0,05 моль) и 14 г CH_3J (0,1 моль) были смешаны в делильной воронке. На следующий день на дно опустился тяжелый, вязкий продукт. Выход йодметилата после отмычки серным эфиrom и сушки в вакууме 10,7 г (выход 40% от теоретического). Йодметилат плохо растворим в диоксане, нерастворим в других обычных органических растворителях.

Найдено %: С 29,57; 29,45; Н 5,68; 5,64; S + J 11,7+46,24
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{OS} \cdot \text{CH}_3\text{J}$. Вычислено %: С 30,67; Н 5,52; S 11,7; J 46,30

д) *Полимеризация*. Действие $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ изучали не только в стандартных условиях (90°, 1 час), но также при кипячении в вакууме. Для этого в колбочку с дефлегматором, снабженную капилляром, поместили 3 г 1-меркаптоэтил-2-винилоксиэтана и нагрели до кипения при остаточном

давлении 3 мм (36°) в присутствии 0,03 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, взятого в виде раствора в бутаноле, и в этих условиях также полимера получено не было. Полимер, полученный в присутствии $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, очищали как обычно осаждением метанолом (в присутствии NH_3) из раствора в бензole. Полимер сушили в вакууме до постоянного веса.

1-Меркаптоэтил-2-меркаптовинилэтан. Исходный β -меркаптоэтилэтан был получен, как это описано ранее [1], действием H_2S на винилэтансульфид. Для винилирования 7 г продукта было нагрето с избытком ацетилена во вращающемся автоклаве в присутствии 1,4 г KOH в 20 мл диоксана ($110-120^\circ$) в течение 2 час. После разбавления реакционной массы эфиром, сушки над Na_2SO_4 и разгонки были получены следующие фракции:

I фр. $62-64^\circ/2$ мм, $n_D^{20} 1,5369$ — 5,1 г

II фр. $150-170^\circ/2$ мм, $n_D^{20} 1,5711$ — 0,5 г

I фракция после повторной перегонки имела т. кип. $64^\circ/2$ мм, $n_D^{20} 1,5369$, $d_4^{20} 1,0142$, $MR_{\text{найд.}}$ 45,65, $MR_{\text{выч.}}$ 45,38 (выход 70% от теоретического).

Найдено %: С 48,57; 48,54; Н 8,28; 8,21; S 43,13; 43,11
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{S}_2$. Вычислено %: С 48,62; Н 8,18; S 43,21

При нагревании 1-меркаптоэтил-2-меркаптовинилэтана в течение 75 час. (с перерывами) в присутствии 30% $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ удалось получить полимер с выходом 10%, обладающий удовлетворительными аналитическими данными, однако в настолько малом количестве, что молекулярный вес его определить не удалось.

Найдено %: С 48,80; 48,85; Н 8,18; 8,18; S 43,50; 43,41

Выводы

1. Изучалась полимеризация ряда виниловых соединений, содержащих серу, под влиянием ионных катализаторов $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2$, SnCl_4 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Показано, что склонность этих соединений к полимеризации находится в обратной зависимости от основности содержащегося в их молекуле атома серы. Этот факт объясняется образованием тиониевых комплексных солей с катализатором.

2. Получены новые виниловые соединения, содержащие в молекуле серу: 1-меркаптоэтил-2-оксивинилэтан, 1-меркаптоэтил-2-меркаптовинилэтан.

3. На примере реакции винилэтансульфида с FeCl_3 показано, что серусодержащие виниловые соединения способны образовывать комплексы с галогенидами металлов.

Институт органической химии АН СССР
 им. И. Д. Зелинского

Поступила в редакцию
 9 I 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1954, 526.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 621.
3. C. Price, J. Zompfler, J. Amer. Chem. Soc., 72, 14, 1950.
4. C. Price, H. Morita, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4747, 1953.
5. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Сб. трудов членов ВХО им. Менделеева, № 3, 21, 1955.
6. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 1230.
7. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 650.
8. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 154.

9. Т. А. Мастрюкова, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, М. Ф. Шостаковский, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, 443.
10. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин, Фотристый бор, М., 1956, стр. 90.
11. E. C. Hughes, Ind. Eng. Chem., 43, 746, 1951.
12. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М.—Л., 1952.
13. И. А. Чекулаева. Диссертация, ИОХ АН СССР, 1952.
14. А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 100, 275, 1955.
15. A. Mangini, R. Passerini, J. Chem. Soc., 1168, 1952.
16. A. Vogel, J. Chem. Soc., 1948, 1820.
17. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1104.
18. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, В. А. Гладышевская, Ж. прикл. химии, 25, 102, 1952.
19. D. T. Mc Allan, J. Amer. Chem. Soc., 73, 3627, 1951.
20. N. S. Doering, K. S. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc., 77, 514, 1955.
21. W. Reppe, Ann., 601, 81, 1956.
22. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1945, 517.
23. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 406.
24. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Н. И. Уварова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1245; Н. И. Уварова, Диссертация, ИОХ АН СССР, 1953.
25. J. R. Arens, T. Doornbos, Rec. Trav. chim., 75, 481, 1956.

**SYNTHESIS OF SULFUR COMPOUNDS ON THE BASIS OF VINYL ETHERS
AND ACETYLENE. XIX. ON THE PART PLAYED BY THIONIC COMPLEXES
IN THE IONIC POLYMERIZATION OF SULFUR-CONTAINING VINYL COMPOUNDS**

M. F. Shostakovskii, E. N. Prilezhaeva, V. M. Karavaeva

Summary

A number of sulfur-containing vinyl compounds has been synthesized and the yields and molecular weights of the polymers formed during their ionic polymerization in bulk in the presence of $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, SnCl_4 and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have been determined. It has been shown that the tendency to polymerization diminishes in accordance with the following series of the ethylene derivatives, where $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ (I) $\text{CH}_2 = \text{CHSC}\text{H}_2\text{CH}_2\text{O}$ (II) *tert* = $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ (III) $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ (IV) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (V) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ (VI).

Thus, whereas vinylphenyl sulfide yields polymers even in the presence of the weak initiator iron chloride, vinylethyl sulfide (II) and 1-vinyloxy-2-ethyl mercaptoethane (V) polymerizes only in the presence of the boron fluoride ester and tin chloride (60° , 2–3 hours) and 1-vinylmercapto-2-ethylmercaptoethane give no polymers even on prolonged heating with boron fluoride ester. Hence it has been shown that the tendency to ionic polymerization is inversely related to the basicity of the sulfur atom in the corresponding sulfide, which determines the stability of its thionic complex with the catalyst. Therefore for sulfur containing monomers the ionic polymerization is determined by the nature of the sulfur atom representing a second reaction center, binding the catalyst and lowering its effective concentration, rather than by the properties of the double bond.

At the same time in other reactions (such as hydrolysis, hydrohalogenation, alcohol addition) taking place under the action of, for instance, a hydrogen halide, and not tending to form thionic complexes at the sulfur atom, vinyl sulfides and particularly the sulfur containing vinyl ethers (II, V) may exhibit a sufficiently high nucleophilic activity of the double bond.