

трации электронодонорной добавки тетрагидрофурана возрастает значение константы скорости роста, а значение константы передачи на растворитель остается постоянным.

3. Энергия активации реакции передачи цепи на растворитель E_n и A_n для бутадиена-1,3 увеличивается в ряду 1-бутен < 1-пентен < 1-гексен < < 1-гептен.

Энергия активации реакции передачи цепи на мономер E_{nm} и A_{nm} для изопрена возрастает в ряду гексан < 1-бутен < 1-пентен, 1-гексен.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

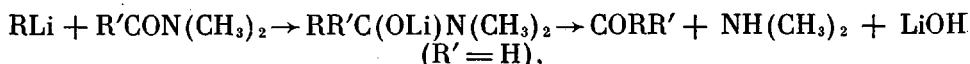
1. И. А. Лившиц, Ю. Б. Подольный, Высокомолек. соед., A12, 2655, 1970.
2. M. Morton, L. I. Fetters, J. Polymer Sci., A2, 3311, 1964.
3. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1954, 1079.
4. М. Н. Рожкова, Н. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Докл. АН СССР, 118, 299, 1958.
5. Ю. Л. Спирин, Д. К. Поляков, А. Р. Рантмакер, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 139, 899, 1961.
6. M. Shima, D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc., 85, 1306, 1963.

УДК 541.64:547.25

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА С *n*-БУТИЛЛИТИЕМ

B. H. Красулина, A. B. Новоселова, A. A. Коротков

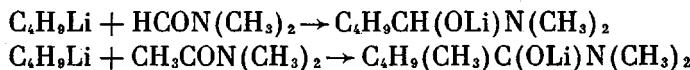
В последнее десятилетие диметилформамид (ДМФА) нашел широкое применение в промышленности и в лабораторной практике как полярный растворитель с хорошей растворяющей способностью. Особенно увеличилось производство и использование ДМФА после того, как была открыта его способность растворять поликарилонитрил, плохо растворимый или совсем нерастворимый в обычных растворителях. Зилка и сотрудники использовали ДМФА как растворитель [1, 2] или как электронодонорную добавку к неполярному растворителю [3] при полимеризации акрилонитрила под влиянием бутиллития. В наших исследованиях гомогенной полимеризации акрилонитрила в среде ДМФА под влиянием бутиллития в связи с недостаточно хорошей воспроизводимостью результатов встал вопрос о выяснении возможности протекания реакции взаимодействия инициатора с растворителем. В литературе имеются указания на то, что продуктами взаимодействия литийорганических [4] и магнийорганических [5] соединений с ДМФА, после разложения их водой, являются альдегиды и амины. Эванс [6] использовал реакцию алкилов лития с ДМФА для получения алифатических альдегидов и кетонов



считая, что реакция протекает через образование промежуточного продукта, подробно не исследованного.

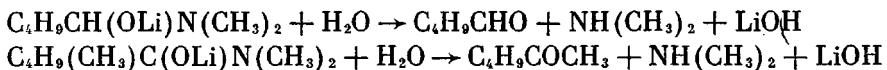
Нами исследовано взаимодействие *n*-бутиллития (BuLi) с ДМФА и диметилацетамидом. Отрицательная качественная реакция на BuLi [7], проводимая сразу же после добавления его к ДМФА и диметилацетамиду, даже при -70° показывает, что это взаимодействие протекает мгновенно.

Выделенные твердые продукты белого цвета хорошо растворимы в углеводородах и несколько хуже в ДМФА, легко разлагаются на воздухе. Анализ на азот по методу Кельдаля, а также исследование строения продуктов после разложения водой, показали, что полученные соединения являются алкоголятами оксиалкиламинов:

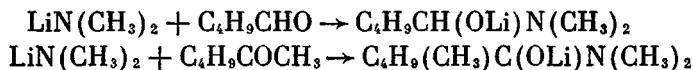


Алкоголяты подобного строения являются неизвестными до сих пор производными гипотетических аминоспиртов, содержащих у одного углеродного атома спиртовую группу и аминогруппу.

Анализ на азот: бутил(диметиламин)карбиноят лития — найдено 10,2%, рассчитано 10,2%; бутилметил(диметиламин)карбиноят лития — найдено 9,2%, рассчитано 9,26%. При анализе полученных алкоголятов после разложения водой найдено, что количество аминов, отогнанных с водяным паром, соответствует количеству LiOH и составляет половину общей щелочности



Эти же самые алкоголяты оксиалкиламинов получены нами встречным синтезом из диметиламида лития и соответствующих карбонильных соединений



Анализ на азот и исследование продуктов после разложения водой подтверждают идентичность алкоголятов, полученных двумя различными способами, и позволяют с достоверностью считать, что гомогенная полимеризация акрилонитрила в среде ДМФА под влиянием BuLi осложняется побочной очень энергичной реакцией взаимодействия BuLi с растворителем. Дальнейшие исследования показали, что заранее полученные карбинояты оксиалкиламинов, растворенные в углеводородах или в ДМФА, также способны инициировать полимеризацию акрилонитрила [8].

Экспериментальная часть

ДМФА марки «чистый» взвешивали в течение нескольких часов с порошкообразным гидридом кальция, разгоняли на лабораторной колонке (т. кип. 153°, n_D^{25} 1,4288, d_{40}^{20} 0,945) и сохраняли над гидридом кальция.

n-BuLi готовили обычным способом в среде гексана. Реакцию взаимодействия BuLi с ДМФА и диметилацетамидом, проводили в двурогой ампуле при температуре порядка —60° в атмосфере инертного газа при двадцати-тридцатикратном избытке амидов (по объему). Продукт реакции извлекали сухим гексаном, гексан отгоняли, остаток сушили и подвергали анализу.

Диметиламин кипятили несколько часов над натрием с обратным холодильником. Для удаления возможно присутствующего аммиака в холодильнике поддерживали температуру выше его кипения (около —25°). Диметиламид лития получали в двурогой ампуле в атмосфере аргона из диметиламина и BuLi при —78°. Избыток диметиламина испаряли, амид лития промывали несколько раз сухим гексаном и сушили.

Реакцию диметиламида лития с альдегидами и кетонами проводили в среде гексана.

Выводы

Исследовано взаимодействие диметилформамида и диметилацетамида с *n*-бутиллитием и показано, что продуктами реакции являются алкил(диметиламин)карбинояты лития. Последние являются катализаторами полимеризации акрилонитрила.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Zilkha, Y. Katz, J. Polymer Sci., **62**, 173, 153, 1962.
2. A. Ottolenghi, A. Zilkha, J. Polymer Sci., **A1**, 687, 1963.
3. B.-A. Feit, D. Mirelman, Y. Katz, A. Zilkha, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 2475, 1965.
4. Р. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, Изд-во АН СССР, 1949, стр. 146.
5. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard reactions of nonmetallic substances, N. Y., 1954, стр. 870.
6. E. A. Evans, J. Chem. Soc., 1956, 4691.
7. См. [4], стр. 347.
8. С. Камалов, А. А. Коротков, В. Н. Красулина, С. Я. Френкель, Химич. волокна, 1966, № 6, 9.

УДК 541.64:678.745

ПОЛИСУЛЬФОНЫ ДИАЛЛИЛОВЫХ ЭФИРОВ МЕТИЛФЕНИЛФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

*И. Н. Файзуллин, Т. М. Максудова, И. Ф. Габитова,
А. В. Дюльдева, Л. А. Файзуллина*

Ранее синтезированы фосфорсодержащие полисульфоны взаимодействием двуокиси серы с диаллиловыми эфирами алкилфосфоновых кислот [1], триаллилфосфатом [2] и диалкиловыми эфирами алкиленфосфоновых кислот [3].

В то время как реакция диаллиловых эфиров алкилфосфоновых кислот с двуокисью серы исследована достаточно обстоятельно [4], соответствующая реакция диаллиловых эфиров арилфосфорных кислот была неизвестна.

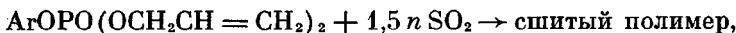
Нами изучена реакция образования полисульфонов диаллиловых эфиров замещенных фенилфосфорных кислот (ДАФФ). Синтез и очистка исходных ДАФФ осуществлены по методу [5]. Характеристики исходных продуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Диаллиловые эфиры метилфенилфосфорных кислот

ДАФФ	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_d		Выход, %
				найдено	вычислено	
I	151/2	1,4990	1,1437	65,15	65,07	55
II	130/0,2	1,5110	1,1226	70,23	69,69	50
III	127/0,1	1,4968	1,1165	70,28	69,69	21
IV	126/0,09	1,4970	1,1222	69,96	69,69	56

При взаимодействии ДАФФ с двуокисью серы в условиях, аналогичных ранее описанным [1, 6], образуются фосфорсодержащие полисульфоны по следующей схеме:



где $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ (I); $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (II); $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (III) и $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (IV).

Полисульфоны ДАФФ представляют собой белые порошки, нерастворимые во многих органических растворителях, плавящиеся с разложением, что свидетельствует об их сетчатой структуре.

Выход и результаты анализа полученных полисульфонов приведены в табл. 2.