

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АЦЕТАЛЕЙ И ИОННАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

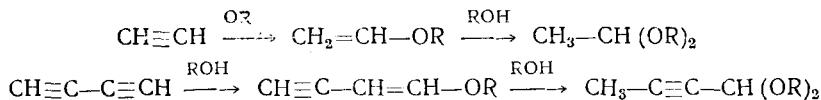
*А. В. Богданова, Г. И. Плотникова
и М. Ф. Шостаковский*

ОГЛАВЛЕНИЕ

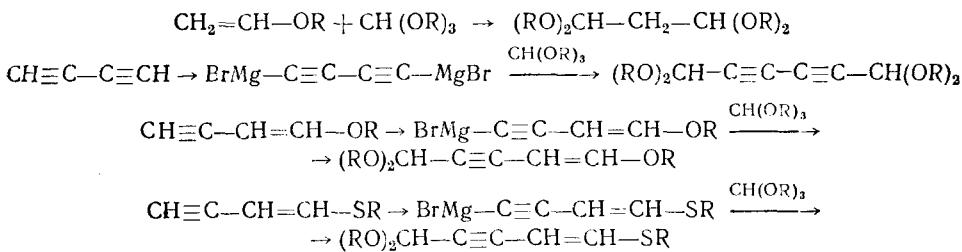
1. Введение	1165
2. Некаталитические и ионные реакции ацеталей	1166
3. Смена аллоксигруппы в ацеталах	1169
4. Реакции ацеталей с виниловыми эфирами и ионная теломеризация	1171
5. Реакции ионной теломеризации эфироацеталей и тиоэфироацеталей с простыми виниловыми и тиовиниловыми эфирами	1174

1. ВВЕДЕНИЕ

Ацетали принадлежат к числу весьма реакционноспособных соединений и в последние годы все чаще применяются в качестве исходных веществ при различных синтезах. Среди множества способов синтеза ацеталей значительное место, в настоящее время, занимает синтез их из непредельных эфиров, получаемых на основе ацетилена и диацетилена. Так, ацетали получаются путем присоединения к непредельным эфирам спиртов¹⁻¹³:



или эфиров ортомуравиной кислоты¹⁴⁻¹⁶:



Таким образом, из простых виниловых эфиров, этинилвиниловых эфиров и тиоэфиров, полученных на основе ацетилена и диацетилена, а также из самого диацетилена можно синтезировать разнообразные ацетали, эфироацетали и диацетали, содержащие аллоксильные или меркаптоалкильные и меркаптоарильные группы, в том числе и содержащие в углеродном скелете двойные и тройные связи.

За последнее время в химической литературе появилось большое количество работ по синтезу различных полиеновых и полиениновых соединений (например, изопренонидов). В этих синтезах, в качестве исходных веществ часто используются ацетали. Кроме того, ацетали способны вступать в реакцию ионной теломеризации с простыми виниловыми и тиовиниловыми эфирами, что является новым направлением в использовании описываемых соединений. В связи с тем, что в настоящее время

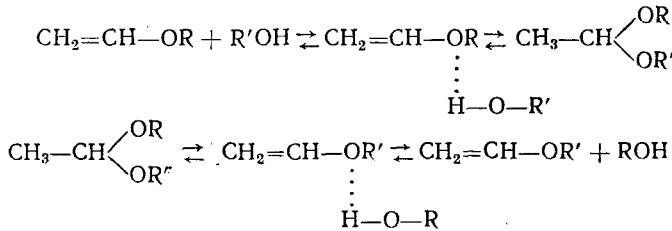
в эти интересные синтезы начинают вовлекаться новые непредельные соединения, содержащие ацетальную группировку, нам казалось целесообразным обобщить имеющийся разрозненный экспериментальный материал по этому вопросу.

В настоящем обзоре мы остановимся главным образом на новых или мало известных реакциях ацеталей, являющихся, с нашей точки зрения, наиболее перспективными и представляющих интерес для химии ацеталей вообще.

Как известно, ацетали, в зависимости от строения и условий реакции могут реагировать различно: в реакцию могут вступать карбонильная группа, заместители или кратные связи. Для ацеталей характерны многие химические реакции, в том числе гидролиз, симметризация, гидрирование, конденсация и др., описанные в работах различных авторов^{1, 10–13, 18–28}.

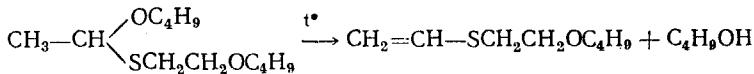
2. НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ИОННЫЕ РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЕЙ

Некаталитические реакции ацеталей хорошо объясняются с точки зрения водородной связи²⁹, о роли которой в образовании ацеталей сообщил Шостаковский^{1, 12}. Позже это предположение было подтверждено оптическими исследованиями³⁰. Водородная связь, возникающая между кислородом винилового эфира и водородом спирта, по мнению авторов, приводит к возникновению промежуточного соединения, способного в определенных температурных условиях к обратимой диссоциации, приводящей к образованию молекул виниловых эфиров и спиртов, содержащих разные радикалы. Взаимодействие молекул виниловых эфиров и спиртов с одинаковыми радикалами приводит к образованию симметричных ацеталей. Таким образом, в реакционной смеси находятся все возможные ацетали:



Эта концепция объясняет механизм таких реакций, как некатализическое образование ацеталей из виниловых эфиров и спиртов при нагревании и переэтерификации смешанных ацеталей в симметричные при перегонке. К этому же типу реакций следует отнести термический распад ацеталей на виниловые эфиры и спирты, используемый часто для препаративных целей¹.

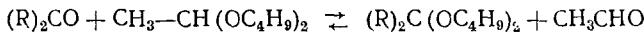
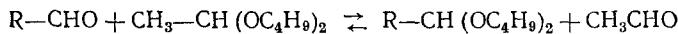
Аналогично, при пиролизе монотиоацеталя ацетальдегида происходит распад его с отщеплением молекулы спирта и с образованием β -бутоксиэтиловинилсульфида³¹.



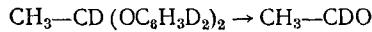
Интересно, что в данном случае отщепляется аллокси-группа ацеталия, а не алкилтиорадикал, что свидетельствует о большей подвижности первой. Однако большинство реакций ацеталей протекает при участии катализаторов по ионному механизму.

Из ионных реакций, связанных с обменом алcoxильных групп в ацеталах, описаны³² реакции ацеталей с альдегидами и кетонами. При этом происходит перераспределение алcoxильных групп, причем реак-

ция является равновесной. Например, в случае взаимодействия ацеталей ацетальдегида с масляным, бензойным и фурфуриловым альдегидами, а также с циклогексаноном и ацетофеноном реакция может быть выражена схемой:

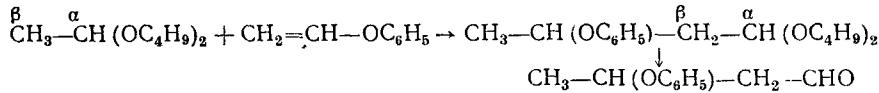


К другому типу реакций ацеталей относятся такие реакции, в которых участвуют водородные атомы альдегида. При исследовании водородного обмена в дифениловом ацетале ацетальдегида с жидким дейтерированным аммиаком (ND_3) при катализаторе KND_2 ³³,казалось, что один из пяти атомов водорода, обменивающихся на дейтерий, принадлежит альдегиду ацетала и, по мнению авторов, метиновой группе, так как в результате гидролиза этого ацетала был выделен ацетальдегид, содержащий атом дейтерия, связанный с углеродом карбонильной группы³⁴:

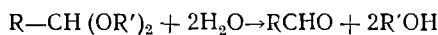


Следовательно, в определенных условиях, в данном случае в растворе жидкого дейтерированного амиака, обладающего резко выраженным основным свойствами, водород метиновой группы в дифениловом ацетале ацетальдегида является подвижным. Интересно, что в дибутиловом ацетале в этих условиях обмена не происходит.

При взаимодействии дибутилового ацетала с винилфениловым эфиром под влиянием эфирата трехфтористого бора, в числе других продуктов был обнаружен дибутиловый ацеталь β -феноксимасляного альдегида. Этот факт не исключает возможности протекания реакции за счет обмена β -водородного атома ацетала³⁴.



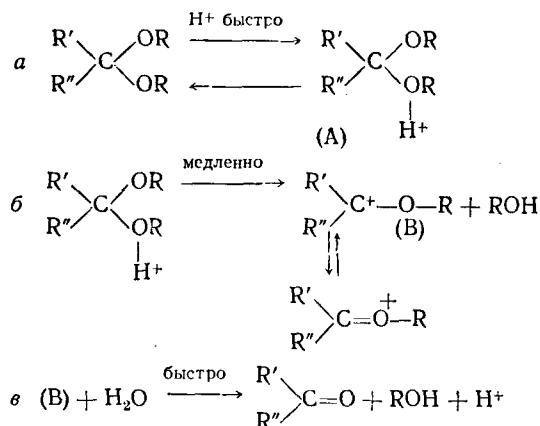
Реакция гидролитического разложения ацеталей относится к наиболее типичным ионным реакциям этих соединений, которой посвящено большое количество работ. Эта реакция протекает в кислой среде и приводит к образованию альдегида и спирта¹:



В зависимости от строения ацеталей, для гидролиза применяют различные кислые реагенты: щавелевую³⁵, винную^{36, 37}, лимонную кислоты³⁸, бензосульфокислоту³⁹, хлорную⁴⁰, трифтормукусную⁴¹, уксусную кислоту^{42, 43}, трехфтористый бор⁴⁴, а также ионообменные смолы⁴⁵.

Исследование влияния различных условий и факторов на скорость протекания гидролиза ацеталей показало, что ацетали, содержащие алкильные радикалы, гидролизуются легко на холода, но с повышением их молекулярного веса скорость омыления снижается. Большое влияние на описываемую реакцию оказывает пространственный эффект⁴⁶, эффект полярности и эффект сопряжения⁴⁷. Кривой и Тафт⁴⁷ изучили скорость гидролиза разнообразных ацеталей и кеталей в водно-диоксановой среде при 25° и нашли, что для ацеталей α,β-ненасыщенных альдегидов, наибольшую роль играет эффект сопряжения, препятствующий гидролизу. Это подтверждается и на примерах ацеталей альдегидов, содержащих ениновую группировку, полученных на основе диацетиленена. В обычных условиях эти ацетали и их алcoxиспроизводные не гидролизуются.

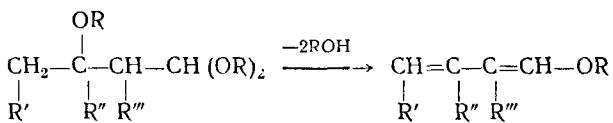
Механизм гидролиза ацеталей в кислой среде в настоящее время достаточно полно исследован и может быть представлен схемой⁴⁸.



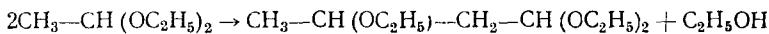
На первой стадии *a* эфирный атом кислорода подвергается катионной атаке, в результате чего образуется «оксоний-катион» (A), который медленно распадается на катион (B) и спирт. Стадия *b* лимитирует скорость реакции гидролиза. На следующем этапе *c*, катион (B) через полу-ацеталь превращается в конечное карбоксильное соединение.

Ранее было сказано о способности ацеталей к термическому распаду с образованием винилового эфира и спирта. Эта реакция во многих случаях протекает значительно легче и быстрее под влиянием катализаторов. Изучение этой реакции проводили многие исследователи⁴⁹⁻⁵³ с целью разработки наиболее эффективных способов синтеза различных виниловых эфиров и алcoxисибутадиенов. В качестве катализаторов для этих целей применяли сульфаты и фосфаты натрия, магния, алюминия, активированный уголь, глину, $\text{BaO} \cdot \text{SSiO}_2$ и др.

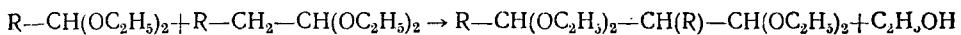
Процесс отщепления спирта от ацеталей может быть парофазным и жидкокомбинированным. Макин и Крупцов⁵³ разработали способ синтеза алко-
кси-бутадиенов парофазным и жидкокомбинированным способами под влиянием
солей фосфорной кислоты:



Новой и интересной реакцией ацеталей является реакция димеризации и тримеризации их, изученная Юфитом и Кучеровым^{44, 54-56} на примерах ацеталей предельных и непредельных альдегидов. Димеризация ацеталей предельных альдегидов протекает под влиянием трехфтористого бора или хлористого цинка и сопровождается отщеплением молекулы спирта. Так, диэтиловый ацеталь ацетальдегида димеризуется в 1,1,3-триэтоксибутан, выделенный авторами, с выходом до 50%:

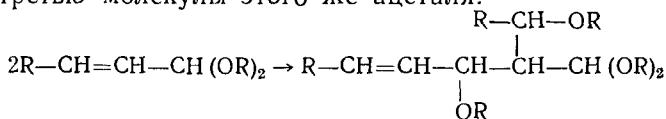


В случае взаимодействия ацеталей двух различных альдегидов димеризация протекает также за счет β -водородного атома одного из ацеталей и в этом отношении напоминает схему взаимодействия ацеталей с виниловыми эфирами:



Продукты димеризации легко отщепляют молекулы спирта, образуя непредельные соединения.

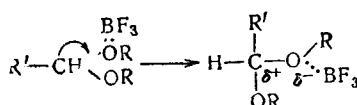
Димеризация и тримеризация ацеталей α , β -непредельных альдегидов происходит, по мнению авторов, за счет двойной связи, сопряженной с ацетальной группой и достаточно активной, чтобы присоединить вторую и третью молекулы этого же ацетала:



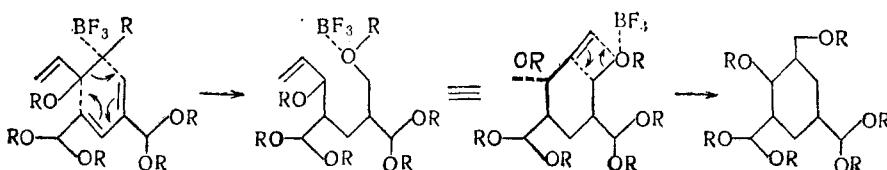
Так, диэтиловый ацеталь кротонового альдегида легко димеризуется под влиянием трехфтористого бора, труднее в эту реакцию вступает диэтиловый ацеталь акролеина, образующий главным образом тример.

Юфит и Кучеров⁵⁴⁻⁵⁶, изучив димеризацию ацеталей α , β -непредельных альдегидов, установили, что полученные результаты не могут быть объяснены механизмом, включающим промежуточное образование карбониевого иона. В условиях низкотемпературной димеризации ацетала акролеина под влиянием BF_3 , наряду с нормальным димером и линейным тримером, они обнаружили циклический тример. Авторы считают, что классические ионные представления о механизме реакций присоединения и замещения ацеталей не всегда достаточно удовлетворительны и что эти реакции могут быть объяснены другим способом, а именно, через циклический электронный перенос^{57, 58}.

В результате присоединения BF_3 по свободной паре электронов к атому кислорода в ацетальной группе, нарушается электронная симметрия ее, что вызывает сильную поляризацию связи $\text{C}-\text{O}$. Эта поляризация усиливается наличием в α, β -положении двойной связи и по схеме циклического электронного переноса может легко принимать участие в реакциях присоединения и замещения:

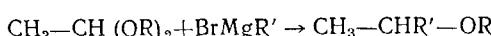


Образование циклического тримера в исследованной авторами реакции они объясняют возникновением квазиароматического комплекса с шестью электронами в поле шести ядер и последующей стабилизацией его в тримере:



3. ОБМЕН АЛКОКСИГРУПП В АЦЕТАЛЯХ

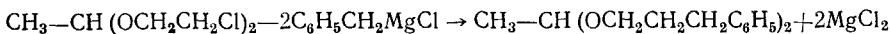
Наиболее широко известными реакциями ацеталей, позволяющими использовать их в качестве исходных продуктов в различных синтезах, являются реакции, связанные с обменом алкохильных групп. Сюда прежде всего следует отнести известную реакцию Чичибабина⁵⁹, заключающуюся в обмене алкохильной группы на углеводородный радикал Mg -органического комплекса, в результате чего образуются соответствующие простые эфиры:



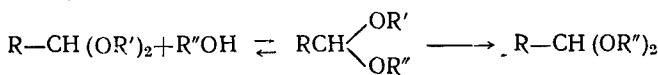
В настоящее время эта реакция распространена на многие ацетали^{60, 61} и найдены некоторые особенности ее, зависящие от строения радикала. Например, отмечено, что в смешанных ацеталах легче обменяется более тяжелый аллоксил, а в симметричных способность к обмену аллокси-групп убывает в следующем порядке:



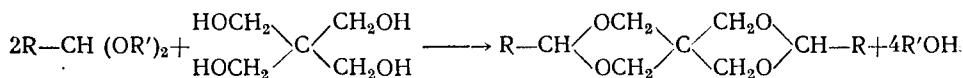
Если в аллоксильных группах ацетала содержится галоид, то при взаимодействии с Mg-органическим комплексом происходит обмен галоида на радикал этого комплекса. Так, при реакции α , β -дихлордиэтилового ацетала с Mg-хлорбензилом был получен γ, γ' -дифенилдипропил-ацеталь⁶²:



При взаимодействии ацеталей со спиртами, содержащими иные чем в ацетале радикалы, происходит обмен радикалов⁶³:



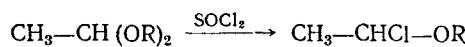
На этой реакции основан известный способ синтеза разнообразных смешанных и симметричных ацеталей⁶⁴. Мхитарян⁶⁵ провел эту реакцию с пентаэритротом, который под влиянием каталитических количеств *p*-толуолсульфокислоты взаимодействует с ацеталами различных альдегидов, образуя циклические ацетали:



Интересна реакция ацеталей с хлористым тионилом и пятихлористым фосфором, заключающаяся в обмене аллоксигруппы ацетала на галоид и образовании хлорированных аллоксиалканов. Так, Сколдинов и Протопопова⁶⁶ из ацеталей малонового альдегида впервые получили 1,3-дихлор-1,3-диаллоксипропаны, очень реакционноспособные соединения, склонные к образованию ряда функциональных производных:



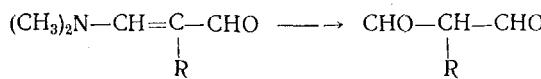
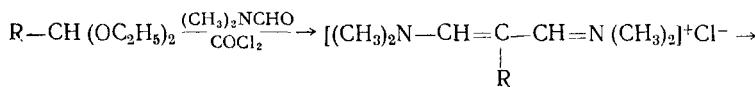
Эта реакция была нами применена для синтеза α -хлорэтилалкиловых и -ариловых эфиров из соответствующих ацеталей ацетальдегида:



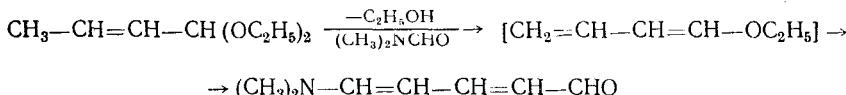
Она гладко протекает при смешении эквимолекулярных количеств, например дибутилового ацетала ацетальдегида и хлористого тионила, в присутствии каталитических количеств пиридина при 70—80° и приводит к образованию α -хлорэтилбутилового эфира, выделяемого с выходом 72% от теоретического.

Однако эту реакцию в описанных условиях с эфироацеталями типа $\text{RO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OR})_2$, полученными на основе диацетилена, провести не удалось. По-видимому, здесь, как и при гидролизе этих соединений, на подвижность аллокси-групп оказывает большое влияние эффект сопряжения в углеродной цепи.

Арнольд и Шорм⁶⁷⁻⁶⁹ описали формилирование ацеталей путем взаимодействия их с диметилформамидом и фосгеном по схеме:

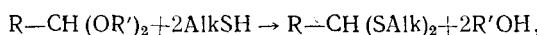


Эту реакцию они проводили также с простыми виниловыми эфирами, α -хлор-алкиловыми эфирами и кеталями⁶⁸ и использовали ее для синтеза различных алифатических алкилидендиальдегидов. Если подвергать формилированию в этих условиях ацетали кротонового альдегида, то можно синтезировать никотиновый альдегид⁶⁹:

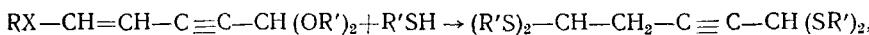


В этом случае, как и в том, когда авторы брали в качестве исходного вещества ацеталь 3-этоксибутираля, реакция протекала через образование 1-этоксибутадиена-1,3.

К рассматриваемому типу обменных реакций можно отнести взаимодействие ацеталей с алкил- и арилмеркаптанами, недавно изученное нами^{8, 15, 70} и приводящее к получению с хорошим выходом меркапталей по схеме:

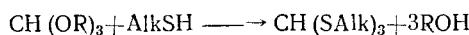
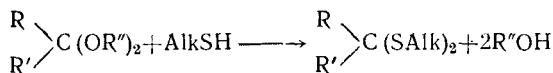


где $\text{R}=\text{CH}_3$; $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}$; $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OC}_4\text{H}_9)-\text{CH}_2$; $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$; C_4H_9

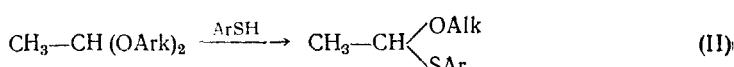
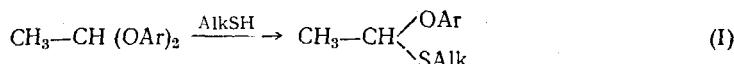


где $\text{RX}=\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$; $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ при $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$

Изучение этой реакции показало, что она может быть распространена на кетали и эфиры ортомуравьиной кислоты, и на ее основе был разработан способ синтеза разнообразных меркапталей, меркаптололов и тиоэфиров ортомуравьиной кислоты⁷¹:



Реакция протекает без участия катализаторов при небольшом нагревании. Однако получение этим способом димеркаталей с ароматическими радикалами оказалось затруднительным, и реакция, проводимая по обеим схемам (I) и (II), останавливалась на образовании смешанных меркапталей, что, по-видимому, связано с малой подвижностью алcoxи-группы в смешанном меркаптале в этих условиях:



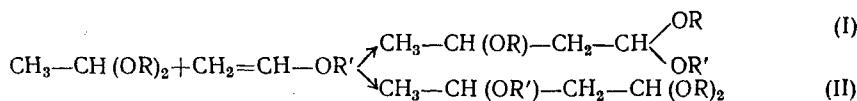
4. РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЕЙ С ВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ И ИОННАЯ ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ

К рассматриваемому типу обменных реакций можно отнести интересные и перспективные реакции ацеталей с различными виниловыми соединениями. Сюда относятся взаимодействие ацеталей с простыми

виниловыми эфирами^{34, 72-77}, с α - и β -замещенными простых виниловых эфиров⁷⁸⁻⁸⁰, 1-алкоксибутен-2-ин-3-ами⁸¹, 1-этоксициленами-1,3²² и тио-виниловыми эфирами²³. В реакцию с виниловыми эфирами, кроме ацеталий алифатических альдегидов, были вовлечены также ацеталии ароматических альдегидов^{24-26, 73}, диальдегидов^{27, 78}, алcoxисиальдегидов и тиоалкил(арил)-альдегидов²³, содержащих пентениновую цепочку углеродных атомов.

В последние годы реакции ацеталей с виниловыми эфирами приобретают все большее распространение в связи с поисками новых путей наращивания углеродных цепей молекул различных непредельных функциональных производных. Например, при построении изопренонидных цепей широко применяются реакции ацеталей с простыми виниловыми эфирами⁷³. Этим методом Ислер и сотрудники^{75, 76} синтезировали β -каротин, исходя из β -ионона. Эти работы подробно освещены в обзорах Яновской^{28, 82}, посвященных различным методам наращивания углеродных цепей, поэтому мы остановимся лишь на более поздних исследованиях, интересных с точки зрения ионной теломеризации.

Впервые подробно конденсация ацеталей с простыми виниловыми эфирами была изучена Хоглином и Хиршем⁷², предложившими два возможных направления этой реакции:



На примерах винилэтилового и бутенилэтилового эфиров авторы показали, что эта реакция протекает по схеме (1).

Более поздние работы, проведенные на примерах ацеталей и виниловых эфиров, содержащих алкильные радикалы, подтвердили справедливость этой схемы. Однако, если в эту реакцию вводить виниловые эфиры, содержащие радикалы, отличающиеся по строению от радикалов в ацеталах, например арильные, то получается смесь веществ, среди которых находятся соединения, свидетельствующие о возможном протекании реакции и по направлению (II), т. е. за счет отщепления β -водородного атома альдегида ацетала. Так, при взаимодействии дигидропиранового ацетала с винилфениловым эфиром под влиянием BF_3 , из реакционной смеси нами³⁴ был выделен 1,1-дигидрокси-3-феноксибутан, при гидролизе давший 3-феноксибутаналь-1.

Изучение взаимодействия виниловых эфиров с ацеталями, содержащими разноименные радикалы, показало, что оно протекает различно в зависимости от реакционной способности виниловых эфиров и природы альдегидов ацеталей. Кроме того, в данном случае также имеет место образование смесей, разделение которых представляет значительные трудности, усугубляющиеся симметризацией смешанных ацеталей.

При соединение простых виниловых эфиров к ацеталиям относится к ионным электрофильным реакциям, протекающим через образование комплекса ацетала с BF_3 , ZnCl_2^{72} или FeCl_3 при распаде которого освобождается карбониевый ион CH_3^+ $\text{CH}-\text{OR}$ и алcoxси-группа в виде аниона, которые присоединяются по двойной связи к виниловому эфиру⁷².

Изучение условий и продуктов реакции ацеталей с виниловыми эфирами показало, что она не останавливается на присоединении одной молекулы винилового эфира к исходному ацеталю, а образовавшийся аллоксиацеталь присоединяет следующую молекулу винилового эфира и т. д. до образования различных полиоксиалканов, -алкенов или -алкенинов, что позволяет рассматривать описываемую реакцию как

реакцию теломеризацию, протекающую по ионному механизму. В упомянутых работах 23, 34, 72, 74 авторы, проводившие эту реакцию под влиянием различных катализаторов (BF_3 , ZnCl_2 , FeCl_3), выделяли теломерные продукты общей формулы:



соотношение которых зависит от соотношения исходных эфира и ацетала, а также от скорости протекания последующих стадий реакции, т. е. присоединения молекулы винилового эфира к продуктам наращивания.

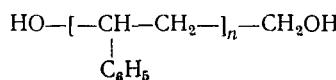
В настоящее время изучение реакций теломеризации приобретает широкий размах. Однако это относится главным образом к радикальной теломеризации, изученной на примерах различных непредельных углеводородов^{83, 84}, S-содержащих соединений⁸⁵, некоторых сложных⁸⁶ и простых виниловых эфиров с CCl_4 ^{87–89}, а также простых виниловых эфиров под влиянием различных радикальных инициаторов^{90–93}.

Исследования ионной теломеризаций, описанные в литературе, посвящены также изучению теломеризации, главным образом диеновых углеводородов в присутствии SnCl_4 ^{94, 95}.

Ионная теломеризация кислородсодержащих соединений в литературе освещена мало.

Хеслинга⁹⁶ исследовал ионную теломеризацию стирола с формальдегидом в уксусной кислоте, катализируемую концентрированной серной кислотой при комнатной температуре.

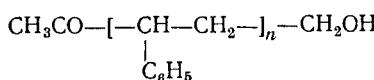
Впервые взаимодействие формальдегида со стиролом под влиянием серной кислоты осуществил Принс⁹⁷. Автор выделил продукт эквимолекулярного присоединения формальдегида и стирола, приписав ему структуру 4-метил-*m*-диоксана, которая более поздними исследователями была признана ошибочной. Позже⁹⁸ было найдено, что эта реакция носит теломерный характер и была выделена фракция, содержащая димеры ацетатов, ароматических α , ω -гликолей, имеющих строение:



В этом же исследовании описана ионная теломеризация стирола с уксусной кислотой и стирола с ацетонитрилом. В первом случае были выделены сложные эфиры, содержащие от одной до трех молекул стирола $H(CH_2CHC_6H_5)_nOCOCH_3$, во втором случае получены ацильные производные первичных аминов, идентифицированные в виде аминов $H-(CH_2-CH-)_n-NH_2$.

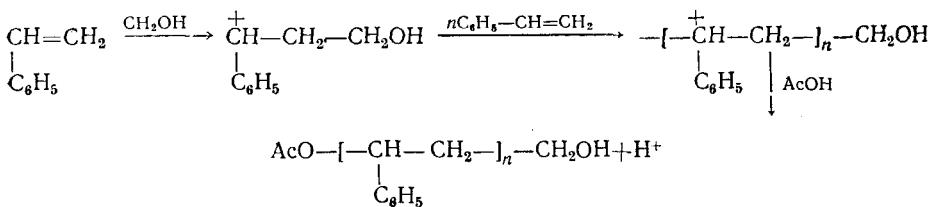


Хеслинга⁹⁶ изучил влияние изменения условий реакции Принса на состав конечных продуктов, исследовал количественную сторону реакции и выделил теломеры общей формулы:



Автор приводит подробное обсуждение механизма этой реакции и считает, что она протекает через образование промежуточного карбоний-вого иона $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, возникающего при взаимодействии протонизированного формальдегида со стиролом. Этот ион при-соединяет вторую и т. д. молекулы стирола или обрывает рост цепи

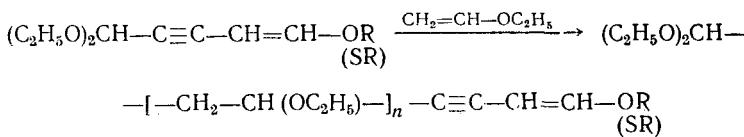
путем присоединения иона ацетата:



Кроме упомянутых исследований сюда можно отнести японский патент⁹⁹, в котором сообщается о получении виниловых полиалкоксиацеталей из простых виниловых эфиров под влиянием комбинированных катализаторов, например, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}$ или HgO с комплексами BF_3 . Из винилметилового и винилэтилового эфиров авторы получали смесь продуктов общей формулы $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})_2)$, из которой выделяли соединения с углеродной цепочкой в молекуле до C_8 .

5. РЕАКЦИИ ИОННОЙ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ ЭФИРОАЦЕТАЛЕЙ И ТИОЭФИРОАЦЕТАЛЕЙ С ПРОСТЫМИ ВИНИЛОВЫМИ И ТИОВИНИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ

Совсем недавно нами была исследована ионная теломеризация, протекающая при взаимодействии эфириоацеталей и тиоэфириоацеталей с простыми виниловыми и тиовиниловыми эфирами под влиянием ZnCl_2 ²³. Взаимодействие с простыми виниладкиловыми эфирами может быть представлено схемой:



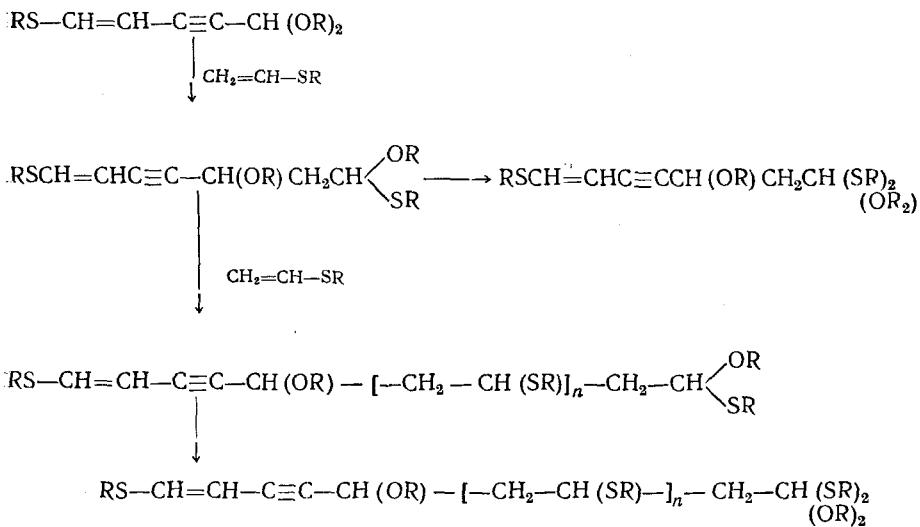
Эта реакция приводит к образованию смеси теломерных продуктов, содержащих молекулы с цепочкой углеродных атомов C_{15} и выше. Характерно для этой реакции, что, в противоположность реакции виниловых эфиров с ацеталями ацетальдегида, первая молекула винилового эфира присоединяется медленнее, чем последующие, что, по-видимому, связано с уменьшением подвижности аллокси-групп исходного ацетала под влиянием соседней тройной связи. Этим, вероятно, объясняется более легкое образование высших продуктов теломеризации.

При взаимодействии винилэтилового эфира с бутоксиацеталем, в индивидуальном виде был выделен продукт присоединения одной молекулы винилового эфира, с углеродной цепочкой C_7 и продукт присоединения пяти молекул винилового эфира C_{15} .

Из продуктов присоединения винилового эфира к этилтиоацеталю были выделены продукты присоединения одной и трех молекул винилового эфира, с углеродной цепочкой C_7 и C_{11} соответственно.

Применение тиовиниловых эфиров в рассматриваемой реакции представляет собой первый пример участия этих соединений в ионной теломеризации. До настоящего исследования в литературе было описано присоединение винилтиоэтилового эфира к диэтиловому меркапталю ацетальдегида под влиянием эфирата BF_3^{100} . Однако в примененных условиях реакция протекала не теломерно и останавливалась на эквимолекулярном присоединении исходных веществ и для присоединения второй молекулы тиовинилового эфира, авторы в качестве исходного брали продукт эквимолекулярного присоединения.

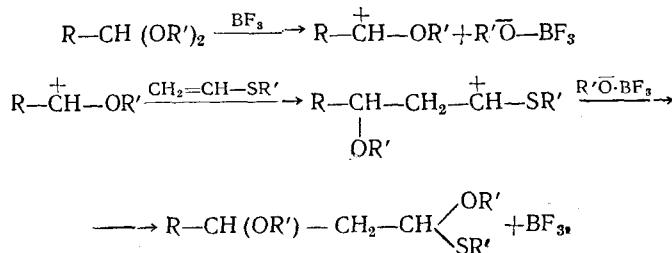
Исследованное нами²³ взаимодействие тиовиниловых эфиров с тиоэфириоацеталями, содержащими пентининовую группировку, приводит к смеси теломерных продуктов и протекает по схеме:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $n = 1, 2$.

Кроме увеличения углеродного скелета непредельных ацеталей, описываемая реакция дает возможность введения тиоалкильных радикалов в молекулы этих веществ, в результате чего получаются соединения, содержащие из общего количества n -замещающих групп ($n=2$) группы, включающие серу.

Механизм последовательного присоединения тиовинилового эфира к непредельным тиоэфириоацеталям в первых стадиях, вероятно, подобен механизму присоединения виниловых эфиров к ацеталям ацетальдегида и состоит в отрыве, под влиянием катализатора, аллокси-группы ацеталя в виде аниона и последующем присоединении его и образовавшегося катиона к молекуле тиовинилового эфира по двойной связи. Образующийся при этом смешанный меркапталль реагирует подобным же образом со следующей молекулой тиовинилового эфира и т. д., причем в качестве иона, ответственного за дальнейший процесс, фигурирует сложный катион $\text{RS}(\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{OR})-[CH_2-$
 $-\text{CH}(\text{SR})]_n-\text{CH}_2-\overset{+}{\text{CH}}-\text{SR}$. Реакция может оборваться симметризацией смешанных меркапталей, что и было доказано количественно протекающим «сулевым» титрованием конечных групп теломеров:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{S}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-$

Рассмотренные реакции дали нам возможность синтезировать различные полиаллоксиацетали и поли(алкилтио)ацетали с углеродной

цепочкой С₁₅ в молекуле, а также аллоксимеркаптали с цепочкой С₁₁, содержащие сопряженную систему двойной и тройной связей.

Ионная теломеризация кислород- и серусодержащих непредельных соединений относится к числу перспективных направлений в химии высокополимеров. Кроме самостоятельного значения для синтетических целей, получаемые продукты могут служить моделями для изучения строения конечных групп высокомолекулярных соединений и, в частности, полимеров простых виниловых и тиовиниловых эфиров. Это очень важно также при изучении ионной полимеризации и сополимеризации многих простых, например винилариловых, эфиров¹⁰¹⁻¹⁰³, когда получаются главным образом низкомолекулярные полимеры, строение которых еще недостаточно выяснено.

Таким образом, исследование химических свойств разнообразных непредельных эфироацеталей и тиоэфироацеталей, синтезированных на основе диацетилена показало, что эти соединения очень реакционноспособны. Их взаимодействие с простыми виниловыми и тиовиниловыми эфирами под влиянием ионных катализаторов приводит к теломеризации в результате чего образуются различные полиаллокси(тиоалкил) алкенины — теломерные продукты с ацетальными или меркаптальными концевыми группами.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, ДАН, 114, 1250 (1957).
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Усп. химии, 28, 1052 (1959).
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 320.
5. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, ДАН, 120, 301 (1958).
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, ДАН, 124, 107 (1959).
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Н. С. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1279.
8. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Там же, 1960, 1524.
9. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Там же, 1959, 1505.
10. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ, 16, 937 (1946).
11. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 453.
12. Н. А. Герштейн, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, 18, 451 (1948).
13. М. Ф. Шостаковский, И. А. Чекулаева, Н. А. Герштейн, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 172.
14. A. Quibico, G. Gaudiano, L. Merlini, Tetrahedron, 2, 359 (1958).
15. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. И. Плотникова, ДАН, 134, 587 (1960).
16. Т. В. Протопопова, А. П. Сколдинов, ЖОХ, 27, 57 (1957); 29, 3982, 4027 (1959).
17. M. E. Hultquist, Ам. пат. 2459076; С. А., 43, 4291 (1949).
18. M. Cabanac, С. г., 188, 1257 (1929).
19. E. L. Eliel, J. Org. Chem., 23, 1088 (1958).
20. Каариенэ, Кадзиура, Уэно, Судзуки, J. Pharmac. Soc. Japan, 73, 493 (1953).
21. G. T. Newbold, J. Chem. Soc., 1950, 3346.
22. И. Н. Назаров, Ж. А. Красная, ДАН, 118, 716 (1958); 121, 1034 (1958).
23. А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, И. П. Яковлев, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1841.
24. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, Там же, 1957, 1239; 1959, 839.
25. Б. М. Михайлов, Л. С. Поваров, ЖОХ, 29, 2079 (1959).
26. Б. М. Михайлов, Г. С. Тер-Саркисян, ЖОХ, 29, 1642, 2560 (1959).
27. О. Ислер и сотрудники, Швейц. пат. 321106; РЖХим, 1960, 18919 п; 328747, 18918 п; 326539, 53958 п.
28. И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Усп. химии, 27, 241 (1958).
29. W. M. Latimer, W. N. Rodebush, J. Am. Chem. Soc., 42, 1919 (1920).

30. М. Ф. Шостаковский, М. И. Батуев, В. И. Беляев, А. Д. Матвеева, ДАН, **94**, 261 (1954).
31. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 441.
32. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, В. А. Нетерман, Там же, **1956**, 378.
33. А. В. Веденеев, Автореферат кандидатской диссертации, М., 1955.
34. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ДАН, **100**, 89 (1955).
35. F. Bohlman, E. Inhoffen, Ber., **90**, 1661 (1957).
36. G. Fischer, K. Löwenberg, Lieb. Ann., **494**, 272 (1932).
37. B. Willhalm, U. Steinep, Helv. chim. Acta, **41**, 1359 (1958).
38. P. Z. Bedoukian, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1326 (1944).
39. H. Schinz, G. Schappi, Helv. chim. acta, **30**, 1483 (1947).
40. P. H. Lenhard, S. Bernstein, J. Am. Chem. Soc., **78**, 989 (1956).
41. W. S. Knowles, Q. E. Thompson, Там же, **79**, 3212 (1957).
42. J. Schmidlin и сотрудники, Helv. chim. acta, **40**, 1034 (1957).
43. O. Isler и сотрудники, Там же, **40**, 456 (1957).
44. C. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1658.
45. F. A. Cutler и сотрудники, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6300 (1958).
46. A. Scrabal и сотрудники, Ztschr. phys. Chem., **111**, 98 (1924); **122**, 349 (1926); **130**, 29 (1927).
47. M. M. Keevooy, R. W. Taft, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3146, 5590 (1955).
48. J. M. O'Gorman, H. J. Lucas, Там же, **72**, 5489, 5497 (1950).
49. F. Sigmund, R. Uchalan, Monatsh., **51**, 234 (1929).
50. O. W. Wichterle, Collect. Czechosl. chem. Commun., **10**, 497 (1938).
51. W. Flraig, C. A., **41**, 6189 (1947); Lieb. Ann., **568**, 1 (1950).
52. G. Meier, Ber., **77**, 108 (1944).
53. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **29**, 3692 (1959).
54. С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1522.
55. С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Там же, **1961**, 1646.
56. С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Там же, **1961**, 2183.
57. Ж. Матье, Ж. Валь, Усп. химии, **28**, 1215 (1959).
58. Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 238, 410.
59. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, **46**, 39, 802 (1914).
60. A. L. Krapfzfelder, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc., **60**, 1714 (1938).
61. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 28, 578, 951 (1958); ЖОХ, **28**, 2839 (1958).
62. М. Ф. Шостаковский, М. Р. Кулибеков, А. К. Горбань, ЖОХ, **28**, 2839 (1958).
63. M. Delépine, Bull., **25**, 574 (1901).
64. J. Deschamps, M. Raty, P. Riепеаи, С. г., **238**, 911 (1954).
65. B. Г. Мхитарян, ЖОХ, **9**, 1923 (1939).
66. А. П. Сколовин, Г. В. Протопопова, Авт. свид. СССР, 114381, (30.07. 1958); ЖОХ, **27**, 57, 1276 (1957).
67. Z. Arnold, F. Šorgo, Chem. Listy, **51**, 1082 (1957).
68. Z. Arnold, J. Žemlička, Там же, **52**, 458, 468 (1958).
69. Z. Arnold, Coll. Czechosl. chem. Commun., **25**, 1308 (1960).
70. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, А. Н. Долгих, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1901.
71. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, А. Н. Долгих, Авт. свид. 39137915 (1960).
72. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3468 (1949); Ам. пат. 2564760 (1951); С. А., **46**, 2566d (1952).
73. J. W. Copenhagen, Ам. пат. 2586305; С. А., **47**, 2212 (1953); 2487525; **44**, 3011 (1950).
74. М. Ф. Шостаковский, В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 362.
75. O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeller, Helv. chim. acta, **39**, 463 (1956).
76. R. Rüegg, W. Queck, M. Montavon, U. Schweiter, G. Saucy, O. Isler, Angew. Chem., **71**, 46 (1959).
77. И. Н. Назаров, С. М. Макин, Б. К. Крупцов, ЖОХ, **27**, 823 (1957); **29**, 3683 (1959).
78. O. Isler, M. Montavon, R. Rüegg, P. Zeller, Lieb. Ann., **603**, 129 (1957).
79. И. Н. Назаров, И. И. Назарова, И. В. Торгов, ДАН, **122**, 82 (1958).
80. Л. А. Яновская, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 1246.
81. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. К. Красильникова, Там же, **1957**, 1441.
82. Л. А. Яновская, Усп. химии, **28**, 948 (1959).
83. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. химии, **25**, 665 (1956).

84. Л. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Хим. наука и пром., 2, (1957); Вестник АН СССР, 1960, № 7, 49.
85. Р. Х. Фрейдлина, Цао-И, Е. Ц. Чуковская, ДАН, 132, 149 (1960).
86. Ж. Нагтапп, Ам. пат. 2396261 (1946); С. А., 40, 3466 (1946).
87. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, М. М. Зверев, Г. И. Плотников, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1236.
88. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Там же, 1957, 224.
89. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Е. В. Дуброва, Там же, 1958, 756.
90. М. Ф. Шостаковский, Проблемы механизма химических реакций, Академиздат УССР, Киев, 1954.
91. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 919.
92. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Э. С. Шапиро, Там же, 1955, 1085; 1956, 368.
93. М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, В. А. Нетерман, ДАН, 103, 266 (1955).
94. А. А. Петров, Х. В. Бальян, Л. И. Бунина-Криворукова, Т. В. Яковлева, ЖОХ, 29, 1576 (1959); Научн. докл. Высш. школы, Химия и хим. технол., 1959, № 1, 123.
95. К. В. Лээтс, ЖОХ, 28, 1823 (1958).
96. А. Heslinga, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 79, 222 (1960).
97. E. Arundale, L. A. Mukeska, Chem. Revs, 51, 505 (1952).
98. D. D. Coffman, E. L. Jettner, J. Am. Chem. Soc., 76, 2685 (1954); Ам. пат. 2555918 (1951).
99. Хаттори Сабуро, Яп. пат. 5069 (1957); РЖХим., 1960, 97554п.
100. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, В. М. Караваева, Высокомол. соед., 1, 590 (1959).
101. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 911.
102. А. В. Богданова, М. Ф. Шостаковский, Г. К. Красильникова, Там же, 1958, 990.
103. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ, 25, 1550 (1955).

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