

УДК 547.74/.75

N-ВИНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПИРРОЛЬНОГО РЯДА**М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина**

В статье рассмотрены методы синтеза и реакционная способность азотвинаильных производных пиррола, индола и карбазола. Проведено сравнение их химических свойств, а также сопоставление со свойствами винилариоловых эфиров и енаминов. В связи с тем, что превращения N-винилпирролов исследованы недостаточно, все главные химические свойства этого ряда будут рассматриваться, в основном, на примере N-винилиндоля, наиболее подробно изученного авторами обзора. Библиография — 201 наименование.

О ГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	892
II. Методы синтеза N-винилпирролов	893
III. Химические свойства N-винилпирролов	898
IV. Комплексы с переносом заряда на основе пиррола, индола, карбазола и их винильных производных с галогенами	909

I. ВВЕДЕНИЕ

Гетероциклические соединения, содержащие в цикле атом азота, чрезвычайно распространены в природе в виде алкалоидов, витаминов, пигментов и играют очень важную роль в биологических процессах^{1, 2}. Многие соединения, содержащие индольное кольцо, обладают высокой фармакологической активностью³.

В последние годы большое внимание исследователей привлекают непределенные гетероциклические соединения с атомом азота ввиду их большой и своеобразной реакционной способности. Винильные производные пирролидона и других различных лактамов уже находят применение в промышленности пластмасс, синтетических волокон, радиотехнике, медицине и неоднократно описывались^{4, 5}. Среди N-винильных соединений долгое время оставался совершенно неизученным N-винилиндол. Введение в молекулу индола винильной группы, сопряженной через атом азота с π-электронами двойных связей бензопиррольной системы, открывает путь к синтезу более сложных соединений, в том числе высокомолекулярных. Благодаря этому появляются большие потенциальные возможности для получения новых антимикробных и лекарственных препаратов, органических полупроводников, термо- и электроизоляционных покрытий.

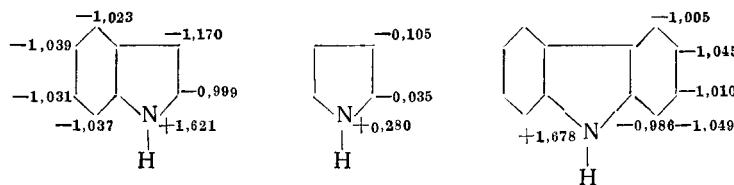
Сведения по химии родоначального соединения этого ряда, N-винилпиррола, в литературе весьма ограничены. Освещается лишь вопрос получения и полимеризации N-винилкарбазола. Кроме того, имеющийся опубликованный материал по N-винильным соединениям пиррола и его бензопроизводным до сих пор не был обобщен.

II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА N-ВИНИЛПИРРОЛОВ

Винильные производные азотсодержащих гетероциклов могут быть синтезированы различными путями. Методы их получения можно разбить на несколько следующих групп в соответствии с реакцией, лежащей в основе их синтеза: 1) прямое винилирование; 2) дегидратация β -оксиэтильных производных гетероциклов; 3) дегидрогалогенирование галоидэтильных производных гетероциклов.

1. Прямое винилирование

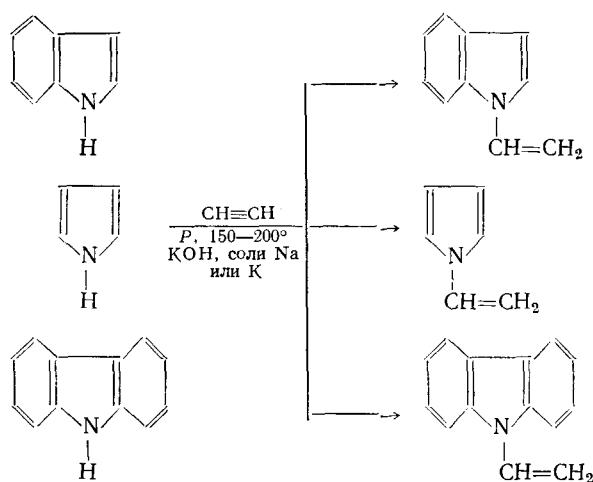
В молекулах пиррола, индола и карбазола в результате π -сопряжения электронная плотность атома азота переходит на кольцо, что приводит к значительной поляризации связи N-H. Этот эффект можно считать основной причиной повышенной подвижности атома водорода при азоте. Проведенные недавно теоретические расчеты подтверждают наличие избыточного положительного заряда на атоме азота пиррольных систем^{1, 6}:



Как известно, соединения, имеющие подвижный атом водорода, способны взаимодействовать с ацетиленом с образованием винильных производных⁷. В основу реакции винилирования положены работы Фаворского⁸, который показал, что спирты присоединяются к замещенным ацетиленами с образованием простых виниловых эфиров. Шостаковский⁹, Прилежаева¹⁰, Калабина¹¹ и Сидельковская^{12, 13} распространяли эту реакцию на меркаптаны, фенолы, лактамы и тионамиды. За рубежом в этом направлении проводили исследования немецкие химики во главе с Реппе^{14, 15}, ряд американских^{16, 17} и японских ученых^{18, 19}.

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что винилирование аминосоединений проходит гораздо сложнее, чем спиртов, фенолов и меркаптанов. Недавно Чекулаева²⁰ обобщила сведения по реакции ацетилена с аминами и аммиаком и осветила основные закономерности, которым подчиняются эти реакции. Первичные и вторичные алифатические амины реагируют с ацетиленом в присутствии щелочей с образованием смол¹⁴. Замена щелочи цинковыми или кадмийевыми солями приводит к синтезу неустойчивых виниламинов^{15, 20}. Стабильные продукты получаются при винилировании гетероциклических иминосоединений. Способы их получения систематизированы в отдельных разделах обзорных статей^{14–16, 21–23}, а также в монографиях^{5, 24}.

Обычно взаимодействие соединений пиррольного ряда с ацетиленом протекает при повышенных температурах и давлении 15–20 atm в присутствии катализаторов основного характера. В качестве последних применяются щелочные соли винилируемых соединений, а также вещества, которые способны замещать щелочным металлом водород иминогруппы в молекуле пирролов:



Чаще всего используются гидроокиси или алкоголяты натрия и калия^{15, 25}, реже — щелочные металлы²⁶. К катализатору также прибавляют промоторы, которые позволяют проводить реакцию при более низких давлениях и температурах, ускоряют основной процесс винилирования и повышают выход. В качестве последних используются окись цинка^{27, 28}, порошкообразный цинк^{29, 30}, карбонат, фосфат, сульфид цинка³¹. Иногда для ускорения реакции к реагирующей смеси прибавляют незначительные количества аммиака, пиридина или хинолина^{31, 32}. Катализатор обычно состоит из трех частей едкого кали и одной части окиси цинка и прибавляется в количестве 3—4 %. Реакция предпочтительно проводится в растворе или суспензии. Очень важно вести процесс в среде такого органического растворителя, в котором растворяется винилированное соединение, например, в бензоле, толуоле, циклогексане, метилциклогексане, декалине, диметилциклогексаноле³³. При этом ацетилен разбавляют азотом, двуокисью углерода или метаном в соотношении 2 : 1. Продолжительность реакции составляет 4—5 час. Карбазол винилируют также при 180° в присутствии амида натрия и карбида кальция в лигроине³⁴. С высоким выходом синтез N-винилкарбазола идет при 200° в среде винилэтилового эфира³⁵.

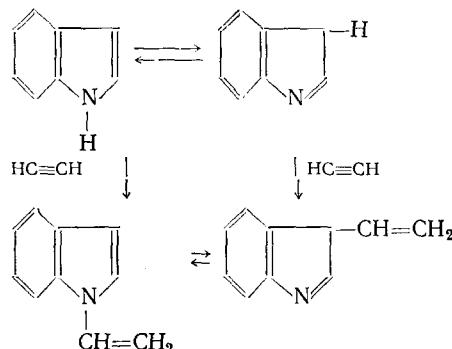
Карпухин и Левченко^{36, 37} при взаимодействии равномолекулярной смеси технических флуорена и карбазола с ацетиленом при давлении 39 atm и 195° в толуоле в присутствии едкого кали с добавкой хинолина получили с выходом 61 % смесь винильных производных, содержащую 45 % N-винилкарбазола.

Пиррол и его бензоизоизводные винилируют также в газовой фазе при обычном давлении и температуре 250—320°, причем выход продуктов значительно ниже, чем при винилировании в жидкой фазе^{38, 39}. Пары пиррола винилировали ацетиленом над катализатором $\text{Fe}/\text{K}_2\text{CO}_3$ при 300° и давлении 300—500 mm¹⁵. В 1962 г. предложен новый способ получения N-винилпиррола⁴⁰, парофазным контактом ацетиlena и пиррола с катализатором, представляющим собой носитель MgO , пропитанный 5—15 % KOH при 150—350°.

По синтезу N-винилиндола сведения весьма ограничены. Впервые в 30-х годах появились в ряде патентов косвенные указания на возможность получения N-винилиндола по аналогии с N-винилкарбазолом и N-винилпирролом^{29, 38, 41}. Реппе²⁷ описывает синтез N-винилиндола взаимодействием индола с ацетиленом под давлением в присутствии

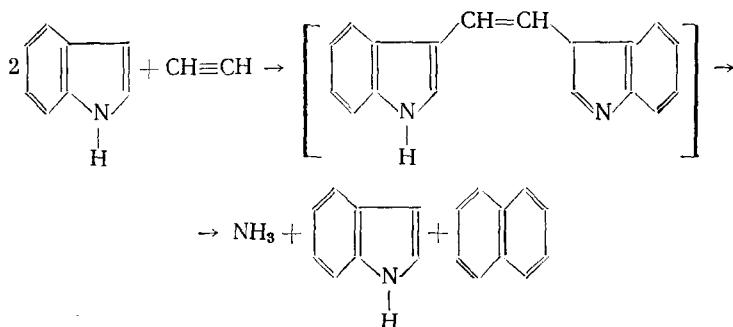
2% KOH при 150—160° в течение 70 час. В 50-х годах Кавасаки⁴² отметил, что увеличение количества KOH, повышение температуры до 180°, а также применение калиевой соли индола вместо едкого кали позволяет сократить время нагревания до 4—5 час. Стал известен синтез N-ванилииндола путем пропускания смеси паров индола с ацетиленом над железным катализатором при 300°¹⁵.

Шостаковский и сотр.⁴³, исследуя винилирование индола, показали, что это сложный процесс, так как в условиях данной реакции может существовать не только сам индол, но и его таутомерная форма — псевдоиндол. В настоящее время не является неожиданным, что индол и пиррол протонируются по атомам как азота, так и углерода. На это указывают предварительные данные по изучению ионизации этих веществ⁴⁴. Не исключено, что обе таутомерные формы индола, обладающие активными атомами водорода в положениях 1 и 3, могут реагировать с ацетиленом с образованием N-ванилииндола и псевдовинилиндола по схеме:



Последний, по-видимому, может образоваться за счет миграции винильной группы в молекуле N-ванилииндола в условиях рассматриваемой реакции.

Авторы⁴³ считали, что выделенное ими высококипящее соединение образуется за счет взаимодействия обеих таутомерных форм индола с молекулой ацетилена. При нагревании оно разлагается на аммиак, индол и нафталин:

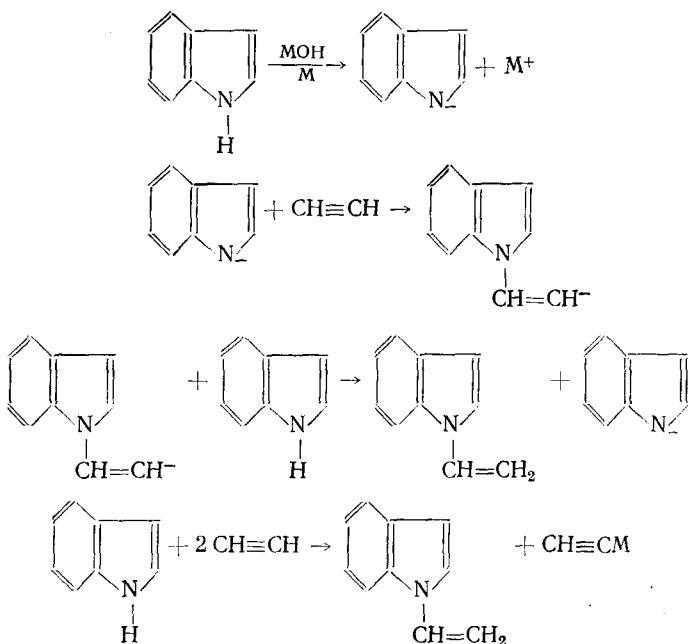


Позже Домнина, Скворцова и сотр. исследовали взаимодействие индола с ацетиленом под давлением с целью направить реакцию в сторону оптимального образования одной из таутомерных форм — N-ванилииндола. При этом показано, что существенную роль для повышения выхода последнего сыграло проведение реакции в среде толуола или диоксана с небольшими добавками (~10%) воды. Растворитель способствует иони-

зации исходных компонентов и повышению концентрации ацетилена в реакционной смеси. В качестве катализаторов рекомендованы гидроксид калия ($\sim 30\%$) или натрия⁴⁵. Исследована зависимость выхода N-ванилииндола от концентрации едкого кали, количества воды, температуры и времени реакции винилирования индола⁴⁶. Уменьшение содержания KOH до 25% почти вдвое снижает выход N-ванилииндола. Нагревание выше 220° ведет к термической полимеризации продукта винилирования. Наилучший результат, когда выход N-ванилииндола достигает 90% от теории, они получили при взаимодействии индола с ацетиленом при 180° в присутствии 5,5% металлического калия⁴⁷. Процесс идет полчаса. Увеличение продолжительности реакции приводит к усилению смолообразования.

При использовании в качестве катализатора калиевой соли индола винилирование идет в тех же условиях с выходом N-ванилииндола до 88%. Замена едкого кали на металлы (Na, Li и их соли) оказалась менее эффективной, т. к. процесс приходится вести при более высокой (до 220°) температуре, что вызывает полимеризацию образовавшегося N-ванилииндола.

Механизм реакции винилирования индола по аналогии с другими циклическими иминами⁴⁸ можно представить следующим образом:



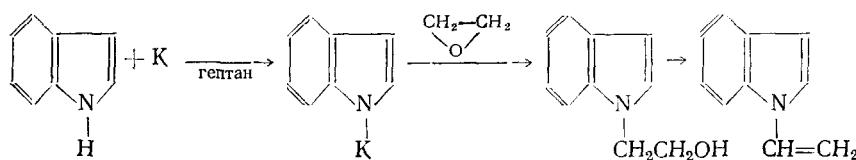
Подтверждением этого является синтез N-ванилииндола из индолята калия, когда последний количественно взаимодействует с ацетиленом.

Метод синтеза N-ванильных производных пиррольного ряда путем прямого винилирования имеет ряд достоинств: одностадийность, хорошие выходы и в большинстве случаев доступность сырья. Однако работа при повышенных давлениях и температурах осложняется в связи с взрывоопасностью ацетилена. Вследствие этого наряду с расширением синтезов на базе ацетилена во многих странах разрабатываются и другие пути введения винильной группы в гетероциклические соединения, которые рассматриваются ниже.

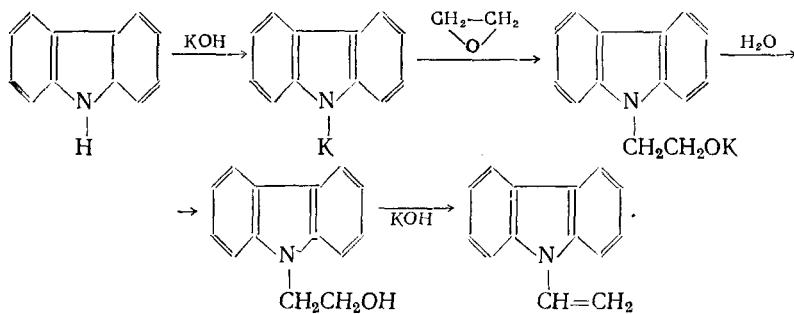
2. Дегидратация β -оксиэтильных производных гетероциклических соединений

Дегидратацию производных карбазола проводят под уменьшенным давлением при повышенной температуре, чаще всего в присутствии едкого кали. В отдельных случаях применяют в качестве катализаторов вещества кислого характера (кислый сернокислый калий, серная кислота, уксусный ангидрид или окись алюминия).

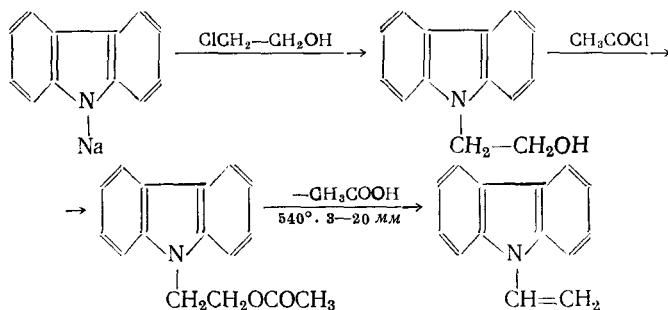
Японские исследователи⁴⁹ синтезировали N-ванилииндол из индолята калия и окиси этилена с выходом 40,5% по схеме:



Подобным образом с выходом 23,6% они получили N-ванилпиррол. Авторы⁵⁰⁻⁵² получили N-ванилкарбазол дегидратацией N-(β -оксиэтил) карбазола по схеме:



Иногда вместо калийкарбазола используют также натрийкарбазол^{50, 53}. Полученное из него и этиленхлоридрина оксипроизводное обрабатывают избытком уксусной кислоты, хлористым ацетилом, либо ацетангиридом, и затем пиролиз образовавшегося ацетата дает N-ванилкарбазол:



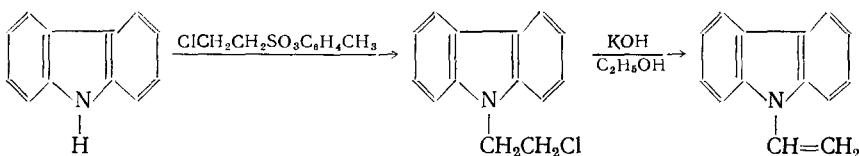
Дегидратацией N-(2-гидроксиэтил) карбазола 10% -ным едким кали при 250—270° Лопатинский с сотр.⁵⁴ получили N-ванилкарбазол с выходом 70—75%.

Для получения β -оксиэтильных производных они использовали также взаимодействие галогенипроизводных карбазола с окисью этилена^{55, 56}.

Недавно был предложен⁵⁷ метод синтеза N-винилкарбазола и его 3-хлор- и нитрозамещенных пиролизом в вакууме соответствующих N-(α -ацетоксиэтил)карбазолов, которые предварительно легко получают путем присоединения винилацетата к карбазолам в растворе алифатических кетонов на холода в присутствии твердых щелочей⁵⁸. Процесс может быть осуществлен в одну стадию без выделения промежуточных продуктов. Выходы N-винилкарбазолов составляют 65—80% от теоретического⁵⁹. По своей эффективности этот метод превосходит известные способы получения 3-хлор-N-винилкарбазолов.

3. Дегидрогалогенирование галогенэтильных производных гетероциклических соединений

Отщепление галогеноводородов от соответствующих α - и β -галогенэтильных производных азотсодержащих гетероциклов осуществляют действием веществ основного характера (едкое кали, этилат и метилат натрия, пиридин, амид натрия, триметиламин). Клемо и Перкин⁶⁰ получили N-винилкарбазол и N-винил-1,2,3,4-тетрагидрокарбазол отщеплением HCl от N-(β -хлорэтил)карбазола спиртовой щелочью при 50—60°, по схеме:



N-(β -хлорэтил)карбазол синтезируют действием β -хлорэтилового эфира *n*-толуолсульфокислоты на карбазол в ацетоновом растворе в присутствии щелочи.

Лопатинский и Жеребцов⁶¹ нашли условия превращения 3-хлор-, 3,6-дихлор-, 3-бром- и 3,6-дигидрокарбазолов в соответствующие N-винильные производные. Они сначала замещали в 3-хлор-N-(β -оксиэтил)-карбазоле гидроксил на хлор действием пятихлористого фосфора, затем проводили дегидрохлорирование по выше описанной методике⁶⁰.

Для получения N-винильных гетероциклических соединений используются и некоторые другие способы. Так, имеются указания на образование N-винильных производных при взаимодействии индола и карбазола с винилацетатом в растворе алифатических кетонов в присутствии сульфата ртути и серной кислоты^{62, 63}. Однако, к сожалению, образующиеся винильные соединения в условиях реакции превращаются в полимеры.

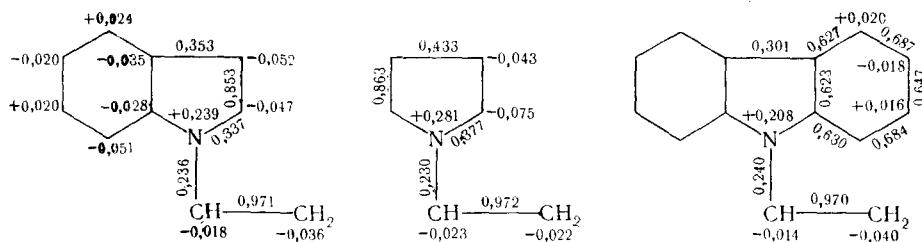
Еще в 30-х годах описывалось^{15, 64, 65} введение винильной группы в молекулу карбазола реакцией калийкарбазола с хлористым винилом в растворе диметилциклогексана под давлением.

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА N-ВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПИРРОЛЬНОГО РЯДА

Хотя в молекулах N-винильных производных пирролов и бензпирролов имеется много реакционноспособных центров, химия этих соединений до сих пор была мало изучена. Долгое время в литературе основное внимание было уделено лишь исследованию полимеризации N-винилкарбазола, позволяющей получать продукты с ценными практическими свойствами.

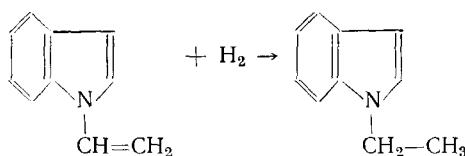
1. Реакции присоединения по двойной связи N-винилпирролов

Квантовомеханический расчет с помощью полуэмпирического метода ЛКАО МО ССП, проведенный Фроловым и Контаревым^{66, 67}, показал следующее распределение электронной плотности в молекулах винильных производных пиррола, индола и карбазола:



Молекулярные диаграммы свидетельствуют о повышенной π -электронной плотности на β -углеродном атоме винильной группы, а также связи $C_2—C_3$ пиррольного цикла. Согласно современным теоретическим представлениям, присоединение электрофильных реагентов к β -углеродному атому винильной группы обусловлено положительным мезомерным и электромерным эффектами иминного азота.

Присоединение водорода. В присутствии никеля Ренея в спиртовой среде при комнатной температуре и атмосферном давлении N-винилиндол легко присоединяет водород по двойной связи винильной группы с образованием N-этилиндола⁴⁶, выход которого достигает 80—90%:



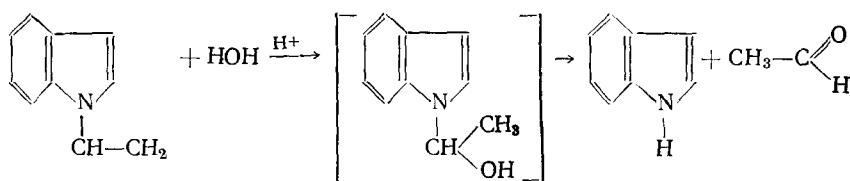
Кавасаки⁴² осуществил гидрирование N-винилиндола в присутствии катализатора палладия на угле.

Известно, что N-винилкарбазол также легко гидрируется, превращаясь в N-этилкарбазол¹⁶. Реппе¹⁵ осуществил этот процесс в метаноле в присутствии никеля Ренея при 80° и давления водорода 15 atm.

Гидролиз. Подобно N-виниллактамам⁶⁸, N-винилимидам^{69, 70} и виниловым эфирам⁷¹, N-винильные соединения пиррольного ряда расщепляются при действии минеральных кислот по связи C—N с образованием ацетальдегида и пирролов. Из сравнения данных работ⁶⁸⁻⁷¹ следует, что гидролиз N-винилкарбазола более затруднен, чем гидролиз N-виниллактамов и простых виниловых эфиров. Так, для гидролитического расщепления N-винилкарбазола требуется более длительное нагревание и большая концентрация катализатора. Кроме того, процесс сопровождается побочными реакциями, в связи с чем выделить образовавшийся ацетальдегид долгое время не удавалось, так как он тотчас взаимодействует с карбазолом и дает кристаллический продукт неизвестного строения⁶⁰. Если в исходную реакционную смесь прибавить гидразингидрат, то расщепление происходит полностью и практически количественно образуется гидразон ацетальдегида⁵.

Гидролизом N-винилкарбазола в течение 4 дней в смеси $CH_3OH + H_2O$ (9 : 1) в присутствии $Fe(NO)_3$ удалось выделить⁷² карбазол и ацетальдегид, идентифицированный в виде 2,4-динитрофенилгидразона. При этом получается также 20% транс-1,2-дикарбазилицикlobутана, механизм образования которого авторы обсуждают в работе⁷².

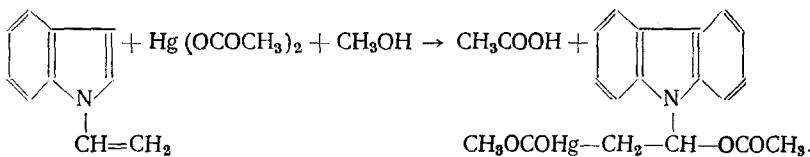
Шостаковский и сотр.⁷³ исследовали кислотный гидролиз N-ванилииндола. Изменяя концентрацию серной кислоты, температуру и продолжительность реакции, они нашли, что наиболее полно, на 97—98%, N-ванилииндол расщепляется за 30 час. при 60° в присутствии 4% H₂SO₄. Под влиянием более слабой кислоты (0,5—3%) степень гидролиза при 30° не превышала 15—16%. Авторы⁷³ предполагают, что гидролитический распад N-ванилииндола протекает по следующей схеме, аналогичной общей схеме гидролиза винильных соединений:



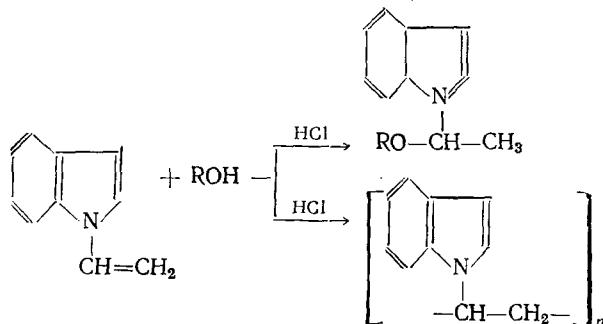
В отличие от N-ванилкарбазола, образование побочных продуктов при этом не наблюдалось; N-ванилииндол гидролизуется значительно труднее алкилвиниловых эфиров и N-ваниллактамов^{7, 74}. Однако, по сравнению с винилариловыми эфирами, гидролиз его протекает при более низкой температуре.

При длительном нагревании в растворах разбавленных щелочей N-ванилииндол устойчив.

Присоединение спиртов. Из реакций присоединения к N-ванилкарбазолу по полярному механизму описано взаимодействие этого соединения с ацетатом ртути, которое используют для аналитического определения мономера⁷⁵. В среде абсолютного метилового спирта присоединение происходит по схеме:



Скворцова, Домнина и Глазкова⁷⁶, показали, что при взаимодействии N-ванилиндола с алифатическими спиртами, фенолами и монокарбоновыми кислотами имеют место две конкурирующие реакции. Наряду с присоединением спирта по винильной группе N-ванилиндола, идет его гомополимеризация. При этом спирты присоединяются в соответствии с правилом Марковникова и данными квантово-механических расчетов:



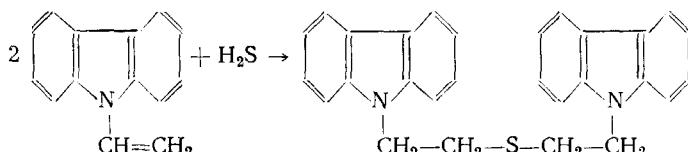
где R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉, C₆H₅

В зависимости от температуры реакции, порядка прибавления компонентов и природы гидроксилсодержащего соединения преобладает то

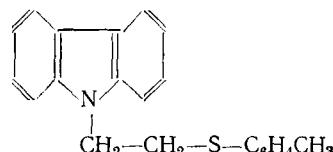
или другое направление процесса. Установлено, что метиловый, этиловый, пропиловый спирты реагируют с N-ванилиндолом при температуре от -7 до $+5^\circ$ с образованием N-, - α (метокси-этокси-, пропокси-) этилиндолов. Выход их достигает 66—74%. Спирты состава C₄ и выше, а также фенолы не присоединяются к N-ванилиндолу, так как преобладающим процессом является полимеризация этого соединения в условиях реакции (18 — 20°). Не удалось осуществить ацилирование N-ванилиндола по двойной связи винильной группы такими кислотами как муравьиная, уксусная, масляная, изомасляная и валериановая. В зависимости от силы исходной кислоты мгновенно или в течение нескольких часов N-ванилиндол полимеризуется.

Присоединение тиолов. Авторы работ ⁷⁷⁻⁸⁰ наиболее подробно исследовали реакцию тиилирования на примерах алкил- и арилваниловых эфиров и N-ваниллактамов. В своем обзоре Прилежаева ⁸¹ указывает, что присоединение сероводорода и меркаптанов к α,β -непредельным соединениям в присутствии свободнорадикальных инициаторов сопровождается образованием продуктов β -присоединения.

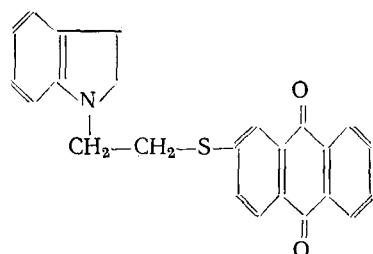
Против правила Марковникова происходит также присоединение сероводорода к N-ванильным соединениям пиррольного ряда ^{15, 16}. Реппэ и Николаи ^{82, 83} получили β,β' -ди(N-карбазил) этилсульфид при пропускании сероводорода в нагретый до 75° спиртовый раствор N-ванилкарбазола, содержащий небольшое количество едкого кали:



Синтез дииндолил-N,N'-(β,β' -диэтил)сульфида они осуществляют действием сероводорода при 80° на раствор N-ванилиндола в бутиловом спирте в присутствии металлического калия, взятого в количестве $\sim 0,1\%$. Аномально происходит реакция N-ванилкарбазола с метил-, этил-, бутил-, додецил- и бензилмеркаптанами, тиофенолом, тиокрезолом, хлортиоксидолом, тионафтоловом, 1- или 2-меркаптоантрахиноном, тиорезорцином, меркаптобензтиазолом ⁸². Так, при кипячении тиокрезола с N-ванилкарбазолом в достаточно разбавленном спиртовом растворе в течение 12 час, в отсутствие катализатора образуется β -(N-карбазил) этил-*n*-тиолисульфид:

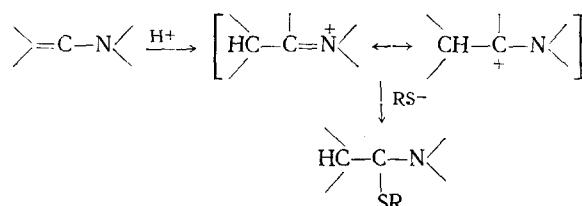


2-Меркаптоантрахинон реагирует с N-ванилкарбазолом с образованием 2-антрахинононил- β -(N-карбазил) этилсульфида:

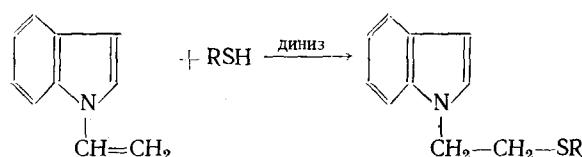


В патентах^{82, 83} указывается на возможность аналогичного взаимодействия N-винилпиррола с сероводородом и меркаптанами с образованием продуктов β -присоединения, но конкретные примеры с описанием условий реакции отсутствуют.

Исследованиями последних лет показано, что некоторые N-винильные соединения даже под влиянием радикальных инициаторов, как и в отсутствие последних, присоединяют меркаптаны по правилу Марковникова. Леонард и Лавенсон с сотр.^{84, 85} нашли, что циклические енамины взаимодействуют с меркаптанами с образованием продуктов α -присоединения:

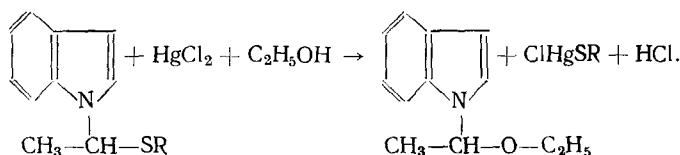


Авторы⁸⁶ разработали способ получения новых сернистых соединений индольного ряда, заключающийся во взаимодействии N-венилииндола с меркаптанами. Они показали, что свободнорадикальное присоединение тиолов к N-венилииндолу под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты идет с образованием главным образом N-(β -алкилтио)этилииндола (выход 75–80% от теории):



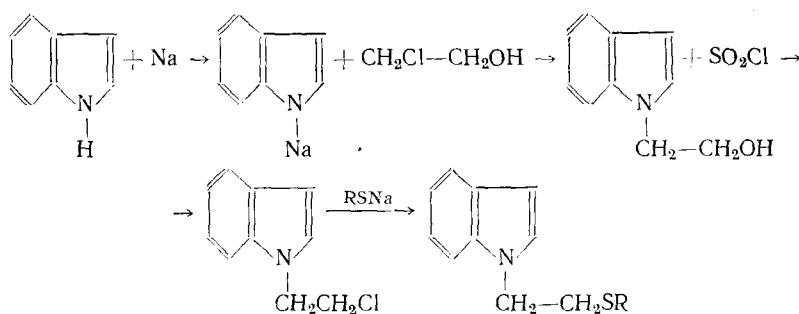
R=H, C₂H₅, *i*-C₃H₇, *трет.*-C₄H₉

Наряду с этим выделена смесь, содержащая продукты α - и β -присоединения. Строение N-(β -этилтио)этилииндола однозначно доказано методом ПМР. Его спектр представлен четырьмя мультиплетами: из них три тройплета (δ =1,00; 2,57; 3,96 м. д.) и квартет (δ =2,14 м. д.). Присутствие продуктов α -присоединения подтверждается реакцией взаимодействия со спиртовым раствором суплемы^{78, 87, 88} по схеме:



При этом количество выделившейся кислоты для различных меркаптанов изменяется от 38 до 95%. Константы выделенного из реакционной смеси N-(α -этокси)этилииндола совпали со свойствами продуктов присоединения этилового спирта к N-венилииндолу^{89, 90}.

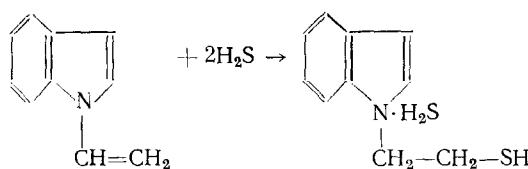
Для подтверждения строения тиопроизводных N-венилииндола Домнина⁸⁹ сделала попытку косвенного синтеза продуктов β -присоединения по следующей схеме:



Вследствие большой склонности индолевых производных к реакциям димеризации и полимеризации в кислой среде этот синтез не удалось довести до конца⁹¹.

В отсутствие инициатора при нагревании до 80° меркаптаны не присоединяются к N-венилииндолу, и при перегонке реакционной смеси полностью возвращаются исходные вещества. Ионные катализаторы, такие как SO₂ или *p*-толуолсульфокислота также не способствуют их взаимодействию, и при различных температурах реакции образуются лишь пента- и гексамеры N-венилиндола⁹⁰.

При излучении взаимодействия N-венилиндола с сероводородом не удалось выделить сульфид, указанный в патентной заявке⁸². Установлено, что при 80° N-венилиндол взаимодействует с двумя молекулами сероводорода:



Мы предполагаем, что по аналогии с маркаптанами группа HS присоединяется к β-углеродному атому винильной группы, а за счет второй молекулы сероводорода образуется соль⁸⁹.

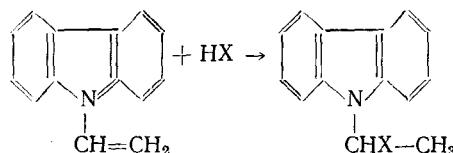
О реакциях галогенирования и гидрогалогенирования. Исследования в области галогенирования N-венильных соединений ограничиваются лишь несколькими примерами.

О взаимодействии N-венилкарбазола с бромом имеется указание в обзоре Реппе¹⁵. Он считает, что в присутствии карбоната калия при -10° N-венилкарбазол образует с бромом метоксибромметилкарбазол. Строение продукта не доказывается. Из патента⁹² известно, что под действием небольшого количества хлористого водорода N-венилкарбазол полимеризуется.

Недавно опубликованы работы Пилиховского и сотр.^{93, 94} по галогенированию и гидрогалогенированию N-венилкарбазола. Авторы предполагают, что бромирование раствором бромата и бромида идет по винильной группе с образованием продукта, содержащего 3 или 6 атомов брома, т. е. наряду с присоединением имеет место замещение атомов водорода на бром.

Присоединение галогеноводородов к N-венилкарбазолу происходит, как считает Пилиховский⁹⁴, по правилу Марковникова с образованием

α -галогенэтилкарбазолов:

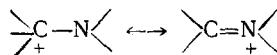


Реакцию ведут в растворе четыреххлористого углерода, пропуская в течение часа хлористый, бромистый, иодистый или фтористый водород. Продукты присоединения имеют соответственно следующие т. плавл.: 255°, 165°, 165—166°; 123—125°. Строение хлорпроизводных подтверждается тем, что по своим свойствам они отличаются от N-(β -хлорэтил)-карбазола, синтезированного ранее Клемо и Перкинья⁶⁰.

В литературе долгое время отсутствовали сведения о галогенировании N-ванилииндола. Шостаковский и сотр.⁹⁵ нашли, что хлор и бром энергично взаимодействуют с N-ванилиндолом на холода в среде CCl_4 . По аналогии с галогенированием простых виниловых эфиров⁷, а также N-ванилфталимида⁹⁶, и в соответствии с данными элементарного анализа авторы сначала предположили, что N-ванилиндол присоединяет бром по винильной группе с образованием N-(α,β -д'бром)этилиндола или трибромэтилиндола. Однако в результате дальнейших исследований реакции галогенирования N-ванилиндола было установлено, что в зависимости от соотношения количеств исходных компонентов и времени их взаимодействия получаются полимерные продукты с различным содержанием галогена⁶⁶ (Более подробно см. стр. 911).

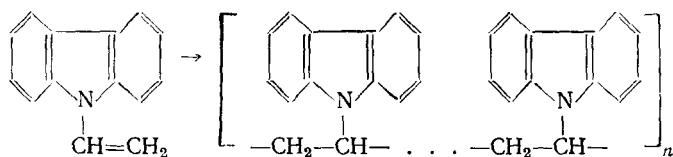
2. Полимеризация

Структура радикала, связанного с атомом азота, сильно влияет на активность N-ванильных соединений в реакции полимеризации. Известно, что алифатические виниламины не активны к полимеризации. Плещ⁹⁷ объясняет это инертностью растущей цепи вследствие резонанса:



В винилкарбазоле эта трудность преодолевается за счет тенденции к сохранению ароматических свойств гетероциклического соединения. В связи с этим N-ванилкарбазол способен к полимеризации при нагревании выше его т. плавл. (85°) без какого-либо катализатора^{98, 99}. Легко превращается в полимер и N-ванилиндол⁴⁶.

Среди ванильных мономеров пиррольного ряда более изучен N-ванилкарбазол^{15, 100—102}. Он легко полимеризуется обычными методами в блоке, растворе, эмульсии и суспензии в присутствии различных инициаторов^{103, 104}. Реакция сопровождается образованием линейного полимера следующей структуры:



N-Ванилкарбазол и N-ванилиндол подвергаются как катионной, так и радикальной полимеризации и тем самым отличаются от виниловых эфиров, которые полимеризуются исключительно при действии кислых реагентов^{7, 105—107}.

В качестве радикальных инициаторов блочной полимеризации N-винилкарбазола используются перекись *трет*-бутила, динитрил азоизомасляной кислоты, прекись водорода^{108–110}. Перекись бензоила не инициирует полимеризацию N-виниловых соединений¹¹¹. Катализаторами суспензионной радикальной полимеризации N-винилкарбазола являются щелочные окислители⁵, такие как перекись натрия, перборат и бихромат натрия. В присутствии 0,005–0,01% азодизобутиронитрила N-винилкарбазол дает высокомолекулярный почти бесцветный полимер¹¹², а в водной дисперсии образует гранулы диаметром 0,5–1 мм¹¹³. Органические основания замедляют его полимеризацию¹¹⁴.

Катионная полимеризация N-винильных соединений пиррольного ряда происходит легко. В этом случае широко используются фтористый бор, различные хлориды металлов, такие как хлористый цинк, хлористый алюминий и др., хлорангидриды кислот (хлористые сульфурил, тионил, ацетил, бензоил) и галогеноводороды^{92, 115–118}.

Твердофазная полимеризация N-винилкарбазола в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса дает полимеры с небольшим молекулярным весом¹¹⁹. В жидким сернистом ангидриде при температуре от –10 до –70° N-винилкарбазол и N-винилпиррол образуют полимеры с высоким молекулярным весом, достигающим 90.000^{116, 117}. Реакция идет по ионному механизму с первоначальным образованием комплекса N-винилкарбазола с SO₂^{120, 121}. Эти продукты имеют ценные технические свойства, главным образом как пропитывающие средства^{122–124}.

N-Винилкарбазол полимеризуется даже в присутствии морфолина¹²⁵. В поисках синтеза чистого высокомолекулярного поливинилкарбазола исследователи изучают в качестве инициаторов такие органические соединения как *p*-хлоранилин¹²⁶, различные соли пирилия¹²⁷, а также метилметакрилат (1–10%)¹²⁸. Недавно японские авторы¹²⁹ нашли, что N-винилкарбазол полимеризуется по катионному механизму в присутствии таких акцепторов электронов, как газообразный хлор, SO₂, малеиновый ангидрид^{130, 131}. Они предполагают, что мономер с акцептором образует комплекс с переносом заряда, являющийся источником катионных радикалов с локализованным ионом карбония. Такие комплексы обладают парамагнитными свойствами и инициируют полимеризацию N-винилкарбазола.

При действии акцепторов электронов, в качестве которых были использованы⁴⁹ дихлордицианбензохинон, *p*-хлоранил, дихлорбензол и другие активность полимеризации уменьшается в ряду: N-винилкарбазол > N-ванилиндол > N-винилпиррол.

Анионно-координационная полимеризация N-винилкарбазола осуществляется в присутствии катализаторов Циглера — Натта *трет*-C₄H₉Li — TiCl₄¹³². Максимальный выход изотактического полимера достигает 80% при соотношении Li : Ti = 1,5 : 1,7.

С выходами 23–100% при температуре от –78 до +80° получен поливинилкарбазол при использовании в качестве катализаторов C₂H₅AlCl₂, (C₂H₅)₂AlCl; Ti(OCH₃)₂Cl₂, Fe(OCOCH₃)₂Cl₂, Sn(OCOCH₃)₂Cl₂¹³³.

Изучаются закономерности полимеризации N-винилкарбазола при облучении солнечным, УФ светом и при действии γ-лучей в твердой фазе^{134–137}.

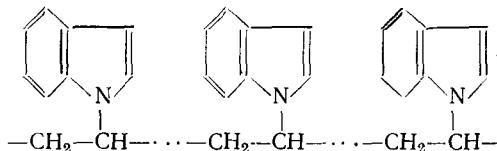
Хотя способы полимеризации винилкарбазола с применением всех вышеперечисленных катализаторов описаны во многих патентах, однако получающиеся при этом полимеры не находят практического применения из-за низкого молекулярного веса. Развитие промышленности винилкарбазола в США показало, что для производства наиболее необходимы полимеры высокого молекулярного веса. Они отличаются устойчивостью

к действию высокой температуры и химических реагентов, а также низкой диэлектрической проницаемостью, такие полимеры получаются только при щелочной окислительной полимеризации в эмульсии¹³⁸. Процесс ведут под давлением около 18 atm при 120—180°. Специальным инициирующим агентом является бихромат калия или натрия в щелочной среде.

Поливинилкарбазольные смолы широко используются для покрытия поверхностей, пропитывания бумаги, защиты электрического оборудования².

О свойствах и способах получения поливинилиндола в литературе имеются весьма ограниченные сведения. Есть несколько иностранных патентов^{109, 114, 116}, в которых указывается на возможность полимеризации N-ванилиндола по аналогии с его гомологом — N-ванилкарбазолом. Полимер N-ванилиндола, обладающий высокой температурой размягчения, получен Кавасаки⁴² при комнатной температуре в присутствии 4%-ного хлористого водорода. Шильдкнехт¹⁰⁰ описал полимеризацию N-ванилиндола под влиянием 0,01%-ного $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ при температуре ниже 25°.

Домнина и Скворцова¹³⁹ с целью выяснения активности двойной связи N-ванилиндола к реакциям полимеризации изучили превращение его под влиянием ионных катализаторов и свободно-радикальных инициаторов. В качестве катионных катализаторов были испытаны хлориды металлов $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, SnCl_4 , AlCl_3 , TiCl_3 , FeCl_3 , а также $\text{BF}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. В присутствии 2% $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ N-ванилиндол за сутки на 96—98% превращается в полимер. По аналогии со структурной формулой поливинилкарбазола предполагается, что основное звено поливинилиндола имеет следующее строение:



Изучение молекулярно-весового распределения продуктов полимеризации N-ванилиндола методом фракционирования показало, что поливинилиндол представляет собой, в основном, низкодисперсную смесь полимергомологов. Максимум дифференциальной кривой распределения расположен в области низких молекулярных весов от 700 до 1000 и достаточно широк.

Рассчитанные вискозиметрические константы в уравнении Марка — Хаувинка свидетельствуют о вытянутой жесткой, стержневидной структуре молекулы поливинилиндола и его электролитических свойствах.

В присутствии перекиси бензола N-ванилиндол не полимеризуется, в то время как перекись водорода вызывает количественное превращение его в твердый полимерный продукт. Под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты N-ванилиндол образует стеклообразное вещество с молекулярным весом более 4000. Таким образом, N-ванилиндол является активным винильным мономером, способным легко полимеризоваться как по ионному, так и по радикальному механизмам.

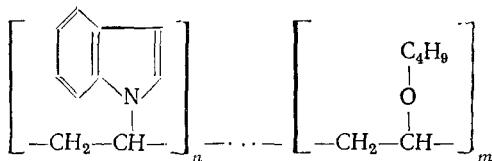
3. Сополимеризация и константы активности

Несмотря на большое число исследований, посвященных вопросам сополимеризации ненасыщенных мономеров, N-винильные соединения пиррольного ряда в этом отношении еще мало изучены. Известен лишь один патент¹⁴⁰, в котором описывается способ получения сополимера N-ванилпиррола с дивинилтетрахлорбензолом и акрилонитрилом в при-

существии органических перекисей. Долгое время отсутствовали какие-либо данные о поведении N-ванилииндола в реакции сополимеризации.

Шостаковский и Скворцова с сотр.¹⁴¹ изучили свободно-радикальную совместную полимеризацию N-ванилииндола с метилметакрилатом и метакриловой кислотой. Реакция проводилась при различном соотношении компонентов в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты при 60° в течение 100 час. Полученные сopolимеры низкомолекулярны и обогащены звенями N-ванилииндола по сравнению со смесью мономеров. При потенциометрическом исследовании сopolимеров N-ванилииндола с метакриловой кислотой было установлено, что они диссоциируют по типу кислот. По результатам сополимеризации рассчитаны константы относительных активностей r_1 и r_2 графическим методом с использованием интегрального уравнения Майо и Льюса. Найдено, что для пары мономеров: N-ванилииндол — метилметакрилат $r_1=1,9\pm 0,5$, $r_2=0,42\pm 0,1$; N-ванилииндол — метакриловая кислота $r_1=1,43\pm 0,05$, $r_2=0,096\pm 0,03$. Величины этих констант подтверждают, что N-ванилииндол в сополимеризации с метилметакрилатом и метакриловой кислотой является более активным мономером.

Наибольшую активность N-ванилииндол сохраняет и при сополимеризации с простыми виниловыми эфирами. Домнина⁸⁹ впервые изучила реакцию сополимеризации N-ванилииндола с винилбутиловым эфиром по ионному и радикальному механизмам. В качестве катионных катализаторов были испытаны хлориды олова, железа и алюминия. Показано, что с увеличением количества N-ванилииндола в исходной смеси возрастает выход сopolимера и уменьшается в нем количество эфирных звеньев. При соотношении N-ванилииндола к винилбутиловому эфиру 20:80 оба мономера вовлекаются в полимерную цепь примерно в одинаковых количествах. При этом получены как твердые, так и маслообразные продукты. На основании спектральных и химических исследований предполагается следующее строение основных звеньев сopolимера:



где $n > m$.

Расчет дает для N-ванилииндола значение $r_1=7,76\pm 0,58$, для винилбутилового эфира $r_2=0,12\pm 0,007$.

Естественно, что при свободно-радикальном взаимодействии этих мономеров наиболее активным остается N-ванилииндол. Так, при инициировании динитрилом азоизомасляной кислоты независимо от соотношения компонентов образуются продукты, главным образом, состава 90:10 и 85:15. Высокие температуры размягчения этих сopolимеров, лежащие в пределах 350—400° и нерастворимость их во многих органических растворителях свидетельствуют об их высоком молекулярном весе.

Винилфениловый эфир не взаимодействует с N-ванилииндолом в присутствии катионных катализаторов. В этом случае наблюдается лишь раздельная полимеризация мономеров. Однако, не склонный к радикальной полимеризации винилфениловый эфир вступает с N-ванилиндоловом в реакцию совместной полимеризации под влиянием радикальных инициаторов⁸⁹.

Отношение N-ванилкарбазола к реакции сополимеризации изучено более подробно и на большем числе примеров. Ниже будут систематизи-

рованы имеющиеся в литературе сведения по сополимеризации N-винилкарбазола с непредельными углеводородами, а также с виниловыми и акриловыми мономерами и указаны пути их практического применения. Так, полизобутилен с 2% винилкарбазола образует продукт с каучукоподобными свойствами¹⁴²⁻¹⁴⁹. Его можно вулканизировать, а по устойчивости к действию повышенной температуры он превосходит сам полизобутилен. Сополимеризацией N-винилкарбазола с этиленом при 150—300° под давлением 1500 atm в присутствии перекисных катализаторов получены продукты, содержащие 70—95% этилена¹⁴⁶. Модифицируют также полипропилен смешением с заранее полученным сополимером из этилена и N-винилкарбазола¹⁴⁷. Эти продукты обладают значительной гибкостью, прочностью на разрыв, высокой вязкостью и находят применение в качестве прослоек для предохранения стекла от растрескивания. Методами блочной и эмульсионной полимеризации с перекисными катализаторами получены сополимеры N-винилкарбазола с трифенилэтиленом¹⁴⁸. Эмульсионным способом в присутствии 20% H₂O₂ в полиэтиленоксиде и сульфата натрия в сульфирированном касторовом масле N-винилкарбазол образует сополимер с винилфенолом¹⁴⁹. Более детально изучена совместная полимеризация N-винилкарбазола со стиролами и смесью стирола с акрилонитрилом^{33, 149-152}. Взаимодействие N-винилкарбазола со стиролом протекает в присутствии 0,05—2 частей алкилмеркаптанов и 0,1—10 ммолей гидроперекиси, полученной из дизиопроизилбензола, его галоидпроизводных, фенилциклогексана и эквимолекулярного количества пирофосфата железа при температуре 30—40°¹⁵³. Сополимеры стирола и N-винилкарбазола обладают высокой теплостойкостью (127°) и низкими диэлектрическими потерями (0,00081)¹⁴⁹. Фторстирол и 3,4-дифторстирол образуют с N-винилкарбазолом продукты, которые можно использовать в качестве электроизоляционных материалов¹⁵⁴. В присутствии 0,1% перекиси бензоила N-винилкарбазол сополимеризуется с p-винилдифенилсульфидом¹⁵⁵. Сополимеры N-винилкарбазола с N-винилпирролидоном¹⁵⁶ применяются как стабилизаторы гидразина, волокнообразующие композиции, в качестве клеев для улучшения структуры почв. С акрилонитрилом¹⁵⁷⁻¹⁵⁸, N-винилкарбазол образует полимерные продукты в присутствии персульфата калия при 80°. При радиационном облучении он взаимодействует с акрилатом и метакрилатом¹⁵⁹.

Количественная характеристика способности N-винилкарбазола вступать в реакцию сополимеризации с другими мономерами впервые дана в 1949 г. Алфреем и Капуром¹⁵¹ на примере сополимеризации с метилметакрилатом и стиролом. Позже, в 1961 г. Харт¹⁶⁰ уточнил эти характеристики, а также рассчитал удельную активность Q и полярность e.

Как видно из табл. 1, константы сополимеризации указывают на то, что N-винилкарбазол в реакциях с метилметакрилатом и стиролом яв-

ТАБЛИЦА 1

Константы активности сополимеризации N-винилкарбазола (M_1) с некоторыми виниловыми мономерами (M_2)

M_2	r_1	r_2	Q_1	e_1	Ссылки на литературу
Метилметакрилат	0,040	2,0	0,20	-1,20	160
Метилметакрилат	0,20	2,0	0,25	-0,56	151
Метилакрилат	0,050	0,50	0,26	-1,32	160
Стирол	0,035	5,7	0,48	-2,07	160
Стирол	0,012	5,5	0,68	-2,45	151
Хлористый винил	3,7	0,020	3,8	-1,01	160

ляется менее активным мономером. Полимерный радикал, оканчивающийся звеном N-винилкарбазола, значительно быстрее реагирует с метилметакрилатом или стиролом, чем со своим мономером.

Авторы¹⁶¹ провели спектрофотометрическое исследование сополимеров N-винилкарбазола с метилметакрилатом.

Ушаков и Николаев¹⁶² изучили сополимеризацию N-винилкарбазола со сложными эфирами винилового спирта и некоторых органических кислот (муравьиной, уксусной, пропионовой и масляной) в присутствии 0,5% перекиси бензоила. Все исследованные системы охарактеризованы константами сополимеризации, приведенными в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Константы сополимеризации r_1 и r_2

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
Винилформиат	$4,220 \pm 0,160$	$0,196 \pm 0,004$	0,827
Винилацетат	$3,020 \pm 0,240$	$0,152 \pm 0,018$	0,465
Винилпропионат	$1,680 \pm 0,140$	$0,076 \pm 0,018$	0,128
Винилбутират	$1,280 \pm 0,060$	$0,059 \pm 0,020$	0,074

Рассчитанные константы сополимеризации r_1 и r_2 свидетельствуют о том, что N-винилкарбазол присоединяется к своему собственному полимерному радикалу и к полимерной цепи, оканчивающейся звеном сложного винилового эфира, значительно быстрее, чем второй компонент реакции.

Накопленных к настоящему времени экспериментальных данных еще недостаточно для обоснованных выводов об активности N-винильных соединений пиррольного ряда в реакции совместной полимеризации в зависимости от особенностей их строения. Крайне ограничено число работ, посвященных количественным расчетам активности даже для N-винилкарбазола, полимеры на основе которого широко применяются в промышленности.

IV. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ПИРРОЛА, ИНДОЛА, КАРБАЗОЛА И ИХ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ С ГАЛОГЕНАМИ

Электронодонорные свойства атома азота в молекулах гетероциклических соединений обусловливают их способность образовывать комплексы с различными акцепторами электронов, в том числе с иодом, бромом и хлором. Изучение проблемы межмолекулярного взаимодействия получило свое развитие лишь в последнее время. Дополнительным стимулом к интенсивному исследованию этой проблемы явилось наличие у ряда комплексов полупроводниковой проводимости, а также то, что они могут образовываться в качестве промежуточных соединений в ряде сложных химических реакций и биохимических процессов^{163—167}. Продукты межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия называются комплексами с переносом заряда.

Блюменфельд, Воеводский и Семенов¹⁶⁸ указывают, что такие комплексы образуются за счет перераспределения электронной плотности в системе, приводящего к появлению отрицательного заряда на акцепторе и положительного — на доноре. Если перенос электрона с одной молекулы на другую невелик, то комплекс неустойчив и легко распадается обратно на исходные молекулы. Если взаимодействие очень сильное, то

перераспределение электронной плотности может привести к полному переносу электронов с образованием или ионной пары, или двух изолированных частиц.

Теория межмолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия была разработана лишь в 60-х годах Малликеном^{169–173}, развившим квантово-механические представления о «комплексной мезомерии», выдвинутой ранее Измаильским^{174, 175}. Согласно теории Малликена, основное состояние комплекса является промежуточным (мезомерным) между нейтральной и ионной структурами, с преобладанием первой:



Переход в более высокое состояние сопровождается появлением новой интенсивной полосы длинноволнового поглощения, которая часто является одной из лучших характеристик таких комплексов^{176–178}.

Интересную группу доноров составляют ароматические амины и гетероциклы, содержащие атом азота, которые могут рассматриваться как π -доноры, и как n -доноры^{179–181}. Особенное значение приобретает изучение комплексов с переносом заряда на основе соединений пиrrольного ряда вследствие того, что они являются составной частью некоторых лекарственных препаратов. Среди этих соединений наибольшего внимания заслуживают производные индола. Ряд исследований, выполненных различными авторами, подтверждает электронодонорную способность последних. Есть сообщения^{182–185} о получении комплексов триптофана или соответствующих производных индола с различными биохимическими акцепторами электронов, содержащими изоалоксазиновое или пиридиновое кольцо. Известна способность индола образовывать комплексы с рядом акцепторов электронов, такими как тринитробензол, парабензохинон и хлоранил¹⁸⁶. Недавно¹⁸⁷ был описан очень устойчивый комплекс с переносом заряда между индолом и иодом.

Б. Пюльман и А. Пюльман¹, обобщая исследования в области квантовой биохимии, указывают, что судя по величине энергетического коэффициента высших заполненных молекулярных орбит, электронодонорные свойства увеличиваются от пиrrола к индолу и остаются практически неизменными при переходе от индола к карбазолу. Устойчивые комплексы с иодом дают лишь пиrrол и индол. Рефрактометрическим методом физико-химического анализа Воронков, Дейч и Акатова¹⁸⁸ изучили двойные системы монозамещенных бензола типа C_6H_5X (Х — фтор, хлор, бром, иод) с простейшими гетероциклами, в том числе и пиrrолом. Они установили способность их образовывать комплексы с переносом заряда состава 2 : 1. О возможности образования этих комплексов авторы заключают по величине отклонения от аддитивности изотермы и изменению окраски системы. Изучены реакции переноса электрона с катионом тропилия, карбазолом и N-метилкарбазолом¹⁸⁹.

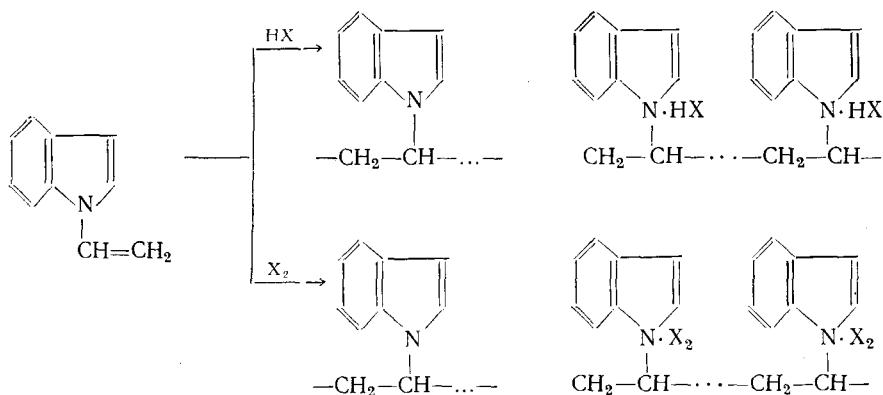
Большое значение в 60-х годах приобрели исследования комплексов с переносом заряда на основе высокомолекулярных соединений¹⁹⁰. Хёгл с сотр.¹⁹⁰ получили полимерные комплексы на основе поливиниларomaticих, поливинилгетероциклических и других соединений. Способы их получения описаны в нескольких немецких и бельгийских патентах^{191–194}. Наибольшее внимание Хёгл^{195, 196} уделяет получению комплексов на основе поливинилкарбазола. Установлено, что последний взаимодействует с нитросоединениями, кислотами (хлористым водородом, малоновой, фталевой кислотами), эфирами (диметиловый эфир терефталевой кислоты), галоидными соединениями (тетрабром-*p*-ксилолом, трифенилхлорметаном, 9,10-дихлорантраценом), хинонами (хлор- и броманилом, фенантренхиноном)¹⁹⁰.

Японскими исследователями в 1965 г. показано, что поливинилкарбазол образует при комнатной температуре в растворе хлороформа комплексы с тетрацианхиноиддиметаном¹⁹⁷, пятихлористой сурьмой и иодом¹⁹⁸. Все эти продукты имеют глубокую окраску и поглощают в видимой части спектра. Их удельное сопротивление 10^{-12} — $10^{-16} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Изучается твердофазная полимеризация N-винилкарбазола, инициированная комплексами с переносом заряда между мономером и акцепторами Cl_2 , Br_2 , I_2 , SnCl_4 , SO_2 . Такакура и Окамура с сотр.¹⁹⁹ провели спектральные исследования этих комплексов.

Авторы^{200, 201}, изучая более обстоятельно реакцию галогенирования и гидрогалогенирования N-ванилиндола, показали, что вместо ожидаемых продуктов присоединения галогенов по двойной связи винильной группы образуются в основном тетра- и гексамеры галогенпроизводных N-ванилиндола. Установлено, что хлор, бром, иод и соответствующие галогеноводороды легко присоединяются к N-ванилиндолу с образованием яркоокрашенных в красный, вишневый и коричневый цвет порошков, устойчивых при хранении, а также к кислотному и щелочному гидролизу. Интенсивная окраска, относительно высокие молекулярные веса, переменный состав образующихся соединений, а также данные квантово-механического расчета, свидетельствующие о сравнительно низком потенциале ионизации молекулы N-ванилиндола, послужили основанием для предположения о том, что в данном случае имеет место образование полимерных комплексов с переносом заряда. Это подтверждается также появлением в электронных спектрах галоидпроизводных N-ванилиндола широкой полосы с максимумом в области 490—500 мк и 350—400 мк.

Веским доказательством образования комплекса с переносом заряда является то, что все продукты галогенирования и гидрогалогенирования N-ванилиндола дают сигнал ЭПР, тогда как в случае поливинилиндола этот сигнал отсутствует. Совокупность полученных данных позволяет предположить, что при действии галогенов и галогеноводородов на N-ванилиндол происходит его винильная полимеризация с одновременным образованием комплекса с переносом заряда по схеме:



где X=Cl, Br, I; компонент, относящийся к типу σ-акцепторов.

Согласно классификации Малликена, эти комплексы можно отнести к типу π_{1,2}, причем по своей структуре они должны быть ближе к π₂-типу, чем к π₀-типу.

Каталитические количества брома, иода, хлора и соответствующих галогеноводородов вызывают низкомолекулярную полимеризацию N-ванилиндола, а также N-винилкарбазола^{121, 129, 201}.

Показано, что поливинилиндол также легко образует полимерные комплексы типа N...HX и N...X₂, которые имеют глубокую окраску и дают сигналы ЭПР²⁰¹. Удельное сопротивление их изменяется в пределах 10⁻¹⁴–10⁻¹⁰ ом⁻¹·см⁻¹.

В результате проведенных исследований оказалось, что реакция галогенирования и гидрогалогенирования N-ванилиндола представляет собою довольно сложный процесс. В данном случае имеет место несколько конкурирующих реакций, обусловленных наличием в молекуле N-ванилиндола нескольких активных центров, в том числе таких как двойная связь винильной группы и неподеленная пара электронов атома азота.

Высказанное нами ранее предположение о присоединении брома по винильной группе⁹⁵ является маловероятным. По-видимому, то же самое можно сказать о работах Пилиховского^{93, 94}, который также имеет дело скорее с полимерными комплексами с переносом заряда, нежели с продуктами α,β-присоединения фтора, хлора, брома и иода к N-ванилкарбазолу.

Из рассмотренных литературных данных следует, что азотвинильные соединения пиррольного ряда мало изучены и являются интересным объектом для исследования закономерностей химических свойств поликонденсационных молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Пюльман, А. Пюльман, Квантовая биохимия. «Мир», М., 1965.
2. Р. С. Эльдерфилд, Гетероциклические соединения, ИЛ, М., 1954, т. 3, стр. 265.
3. М. Н. Преображенская, Усп. химии, **36**, 1760 (1967).
4. W. Reppe, Polyvinylpyrrolidon, Weinheim, 1954.
5. П. Вацулек, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960.
6. В. И. Минкин, А. Ф. Пожарский, Ю. А. Остроумов, Химия гетероциклических соединений, **1966**, 551.
7. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
8. А. Е. Фаворский, ЖРХО, **19**, 414 (1887).
9. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова, Усп. химии, **33**, 129 (1964).
10. Е. Н. Прилежаева, Г. С. Васильев, Н. С. Никольский, М. Ф. Шостаковский, Сб. Химия ацетилена, Изд. «Наука», М., 1968, стр. 113.
11. А. В. Калабина, Доктор. диссерт., ИОХ, М., 1966.
12. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 1457.
13. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. А. Аветисян и др., ДАН, **153**, 1089 (1963).
14. W. Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiet des Chemie des Acetylens und Kohlen Oxyds. J. Springer, Berlin, 1949.
15. W. Reppe, Ann., **601**, 128 (1956).
16. G. W. Coppenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxyde Chemistry, N. Y., 1949.
17. K. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers Wiley, N. Y., 1951.
18. J. Higao, J. Mizuki, J. Chem. Soc. Japan, **57**, 459 (1954).
19. Ban Yamamoto, Ozuki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem., Sect., **77**, 766 (1956). РЖХим., **1957**, 65998X.
20. И. А. Чекулаева, Л. В. Кондратьева, Усп. химии, **35**, 1583 (1965).
21. Г. В. Копенхавер, М. Бигелоу, В сб. Химия ацетилена, под ред. А. Д. Петрова, ИЛ, М., 1954, стр. 207.
22. Фриш, В сб. Мономеры, под ред. В. В. Коршака, ИЛ, М., 1953, стр. 93.
23. M. Shunsuke, U. Akira, Enka Biniru to Porima, **7**, 19 (1967), РЖХим., **1967**, 20C165.
24. Г. С. Колесников, Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений, Изд. АН СССР, 1960, стр. 213.
25. Ам. пат. 2472085 (1949); С. А., **43**, 7036 (1949).
26. Англ. пат. 438281 (1935); С. А., **30**, 2579 (1936).
27. Ам. пат. 2066160 (1936); С. А., **31**, 1040 (1937).
28. Англ. пат. 641437 (1950); С. А., **45**, 8044 (1951).

29. Герм. пат. 642939 (1937); С. А., **31**, 5816 (1937).
30. Англ. пат. 461357 (1937); С. А., **31**, 4678 (1937).
31. Ам. пат. 2123733 (1938); С. А., **32**, 7055 (1938).
32. Ам. пат. 2123734 (1938); С. А., **32**, 7055 (1938).
33. С. М. Kline, Modern plastics, **24**, 157 (1946).
34. Японск. пат. 171451 (1953); С. А., **47**, 4917 (1953).
35. Т. Takizawa, K. Uonetani, Mem. Inst. Sci. Ind. Res. Osaka Univ., **5**, 110 (1947); С. А., **47**, 2748 (1953).
36. П. П. Карапухин, А. И. Левченко, Укр. хим. ж., **24**, 544 (1958).
37. П. П. Карапухин, А. И. Левченко, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, рефераты докладов и сообщений, 2, 211 (1959).
38. Герм. пат. 651732 (1936); С. А., **32**, 776 (1938).
39. Etzuo Matsui, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **1942**, 1192; С. А., **42**, 6159 (1948).
40. Ам. пат. 3047583 (1962); С. А., **58**, 509 (1963).
41. Герм. пат. 613120 (1935); С. А., **30**, 110 (1936).
42. К. Kawasaki, Ann. Rept. Shionogi, Res. Lab., **5**, 57 (1955); С. А., **50**, 16748 (1956).
43. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, К. В. Запунная, Э. И. Коцицына, Ж. прикл. химии, **35**, 915 (1962).
44. А. Альберт, В сб. Физические методы в химии гетероциклических соединений, под ред. А. Р. Катрицкого, «Химия», М.—Л., 1966, стр. 54.
45. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Авт. свид. СССР 181116 (1963); Бюлл. изобр., **1966**, № 9, 26.
46. Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Н. П. Глазкова, М. Ф. Шостаковский, Химия гетероциклических соединений, **1966**, 390.
47. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Ю. Н. Ивлев, Л. П. Махно, Химия гетероциклических соединений (в печати).
48. А. А. Аветисян, Кандид. диссерт., ИОХ, М., 1964.
49. N. Higuchi, H. Masapige, K. Shi, J. Polymer Sci., **4**, 623 (1966).
50. Ам. пат. 2426465 (1947); С. А., **42**, 224 (1948).
51. Японск. пат. 174356 (1946); С. А., **44**, 1544 (1950).
52. Н. О. Ichiro, O. Takeda, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **49**, 169 (1946); С. А., **42**, 6354 (1948).
53. R. G. Flowers, H. T. Miller, Z. W. Flowers, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3019 (1948).
54. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. Л. Жеребцов, М. А. Лейман. В сб. Методы получения хим. реактивов и препаратов. ИРЕА. М., 1964, № 11, стр. 46.
55. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, И. П. Жеребцов, Изв. ТПИ, Томск, **112**, 42 (1963).
56. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, М. П. Жеребцов, М. А. Лейман, Тр. ТГУ, Томск, **170**, 29 (1964).
57. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, В. И. Сутягин, Материалы конф. обл. отд. ВХО им. Д. И. Менделеева, Иркутск, 1967, стр. 296.
58. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, Авт. свид. СССР 174628; Бюлл. изобр., **1965**, № 18, стр. 26.
59. В. П. Лопатинский, Ю. П. Шехирев, Авт. свид. СССР 173770; Бюлл. изобр., **1965**, № 16, 34.
60. G. R. Cleto, W. H. Reckin, J. Chem. Soc., **125**, 1804 (1924).
61. В. П. Лопатинский, И. П. Жеребцов, Изв. ТПИ, Томск, **136**, 23 (1965).
62. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Там же, **111**, 44 (1961).
63. В. П. Лопатинский, Е. Е. Сироткина, Л. Ф. Ковалева, Там же, **136**, 80 (1965).
64. Англ. пат. 470077 (1937); С. А., **32**, 591, 1938.
65. Герм. пат. 646995 (1935); С. А., **31**, 6258 (1937).
66. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Ю. Л. Фролов, Е. С. Домнина, ДАН, **171**, 114 (1967).
67. М. Ф. Шостаковский, Ю. Л. Фролов, Г. Г. Скворцова, Г. Р. Контарев, Ж. структ. химии, **9**, 62 (1968).
68. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, **1954**, 689.
69. K. Japagi, J. Org. Chem., **24**, 428 (1959).
70. Г. А. Соколова, Ж. прикл. химии, **28**, 1142 (1955).
71. М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **16**, 1143 (1946).
72. S. McKinley, J. V. Cleggford, C. H. Wang, J. Org. Chem., **31**, 1963 (1966).
73. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Ж. прикл. химии, **38**, 2602 (1965).
74. J. Wislicenus, Ann., **192**, 106 (1878).
75. R. W. Martin, Anal. Chem., **21**, 921 (1949).

76. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Хим. гетероцикл. соед. (в печати).
77. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 357.
78. А. В. Калабина, Е. Н. Прилежаева, Э. А. Яковлева, Изв. физ.-хим. НИИ при Иркутском гос. ун-те, 5, 193 (1961).
79. А. В. Калабина, Н. Н. Власова, А. Н. Мирскова, Изв. СО АН СССР, 7, 99 (1963).
80. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, Ф. Л. Колодкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 155.
81. Е. Н. Прилежаева, М. Ф. Шостаковский, Усп. химии, 32, 897 (1963).
82. Герм. пат. 624622 (1934); С. А. 30, 4875 (1936).
83. Ам. пат. 209467 (1937); С. А., 31, 8545 (1937).
84. N. I. Leonard, A. S. Hay, J. Am. Chem. Soc., 78, 1984 (1956).
85. S. O. Lawesson, E. H. Lagaer, H. J. Jakobson. Rec. trav. Chim., 83, 461, (1964).
86. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Авт. свид. СССР 173730; Бюлл. изобр., 1963, № 16, 27.
87. Е. Н. Прилежаева, Доктор. диссерт. ИОХ, М. 1963.
88. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 522.
89. Е. С. Домнина, Кандид. диссерт., Иркутск, Госуниверситет, 1967, стр. 106.
90. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Химия гетероцикл. соед. (в печати).
91. К. Д. Неницеску, Органическая химия, ИЛ, М., 1963, 2, стр. 639.
92. Ам. пат. 2072465 (1937); С. А., 31, 2717 (1937).
93. J. Polaczek, J. Pielichowski, Roczn. Chem., 40, 495 (1966).
94. J. Pielichowski, Там же, 40, 1765 (1966).
95. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 529.
96. К. Като, J. Cosei, Kagaku Kusakaishi, 18, 739 (1960).
97. П. Плещ, Катионная полимеризация, «Мир», М., 1966, стр. 450.
98. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N.-Y., John Wiley Sons, 1952, стр. 651.
99. Англ. пат. 718912 (1954); С. А., 49, 6654 (1955).
100. Англ. пат. 1096016 (1967); С. А., 68, 30400 (1968).
101. Е. Н. Cornish, Plastics, 27, 132 (1962).
102. Е. Н. Cornish, Там же, 28, 61 (1963).
103. H. Davidge, J. Appl. Chem., 9, 553 (1959).
104. V. M. Vazquez, Rev. plast. mod., 17, 268 (1966).
105. М. Ф. Шостаковский, Я. Б. Каган, Ф. П. Сидельковская, ЖОХ, 17, 957 (1947).
106. И. П. Лосев, Е. В. Тростянская, ЖОХ, 17, 122 (1947).
107. C. E. Schildknecht, A. O. Loss, F. Glosser, Ind. Eng. Chem., 41, 2891 (1949).
108. Англ. пат. 739438 (1955); С. А., 50, 17532 (1956).
109. Англ. пат. 706412 (1954); С. А., 48, 12462 (1954).
110. Англ. пат. 1034309 (1965). РЖХим., 1967, 13C250П.
111. М. Ф. Шостаковский, Ф. М. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1457.
112. L. P. Ellinger. J. Appl. Polymer Sci., 9, 3939 (1965).
113. L. P. Ellinger. Там же, 10, 551 (1966).
114. Ам. пат. 2449951 (1948); С. А., 43, 2037 (1949).
115. Ам. пат. 2546924 (1951); С. А., 45, 5451 (1951).
116. Канад. пат. 460270 (1949); С. А., 44, 5645 (1950).
117. Англ. пат. 624819 (1949); С. А., 44, 2283 (1950).
118. S. Tazuke, K. Nakagama, S. Okamura, J. Polymer. Sci., 3, 923 (1965).
119. S. Okamura, T. Higashimura, T. Matsuda, Chem. High. Polym., 23, 269 (1963); РЖХим., 3C11Б (1967).
120. O. Solomon, N. Cobiani, V. Kucinschi. Makromol. Chem., 89, 171 (1965).
121. M. Nishii, K. Tsuji, K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura, Chem. High Polym., 23, 445 (1966); РЖХим., 11C112 (1967).
122. Ам. пат. 2449951 (1948); С. А., 43, 2037 (1949).
123. Канад. пат. 455185 (1949); С. А., 43, 9534 (1949).
124. Англ. пат. 604011 (1948); С. А., 43, 907 (1949).
125. Ам. пат. 2414407 (1947); С. А., 41, 2276 (1947).
126. Н. Момоги, М. Натано, S. Kambara, J. Polymer Sci., 4, 261 (1966).
127. C. Bawn, R. Carruthers, A. Ledwith. Chem. Commun., 21, 522 (1965).
128. L. P. Ellinger, Polymers, 6, 549 (1965).

129. K. Tsuji, K. Takakura, M. Nishii, K. Hayashi, S. Okamura, Nippon Hoshisen Kobunehi Kenkyu Kyokai Nenpo, **6**, 179 (1964—65); C. A., **65**, 5549 (1966).
130. K. Takakura, E. Kawa, K. Hayashi, S. Okamura, Там же, **6**, 205 (1964—65); C. A., **64**, 14281 (1966).
131. K. Takakura, K. Hayashi, S. Okamura, Там же, **6**, 197 (1964—65); C. A., **64**, 14293 (1966).
132. O. Solomon, M. Dimonie, C. Ambros, M. Topescu, Симпозиум по макромолек. химии, Доклады и авторефераты, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 131.
133. G. D. Asta, A. Casall, Atti Accad. Lincei, Rend. Classe sci. fis., mat., nat., **39**, 291 (1965).
134. M. Biswas, S. Chosal, Chem. & Ind., **41**, 1717 (1966).
135. W. M. Shine, Modern Plastics, **25**, 130 (1947).
136. M. Magau, Polymer, **3**, 449 (1962).
137. F. Füldös, E. Boros-Györi, Magyar kem. folyoirat, **73**, 60 (1967).
138. Герм. пат. 664231 (1938); С. А., **33**, 784 (1939).
139. Е. С. Домнина, Г. Г. Скворцова, Высокомолек. соед., **8**, 1268, (1966).
140. Ам. пат. 2528445 (1950); С. А., **45**, 1814 (1951).
141. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Н. П. Глазкова, Т. В. Кашик, Высокомол. соед., **9**, 2161 (1967).
142. Герм. пат. 673129 (1939); С. А., **33**, 4462 (1939).
143. Англ. пат. 506926 (1939); С. А., **34**, 553 (1940).
144. Франц. пат. 830633 (1937); Chem. Zbl., **1939**, I, 2884.
145. Ам. пат. 2180082 (1940); С. А., **34**, 1781 (1940).
146. Англ. пат. 706412 (1954); С. А., **48**, 12462 (1954).
147. Японск. пат. 6502104 (1965); С. А., **64**, 8380 (1966).
148. Англ. пат. 691038 (1953); С. А., **47**, 10899 (1953).
149. А. Ниррел, J. Wessen, Ind. Eng. Chem., **38**, 1121 (1946).
150. Н. Веск, Еспететтесе, **27**, 90 (1937).
151. Т. Alfrey, H. Karig, J. Polymer Sci., **4**, 215 (1949).
152. Англ. пат., 464808 (1937); С. А., **31**, 7145 (1937).
153. Ам. пат. 2588975 (1946); С. А., **46**, 4839 (1952).
154. Ам. пат. 2406319 (1946); С. А., **41**, 315, (1947).
155. Ам. пат. 2636022 (1953); С. А., **47**, 7823 (1953).
156. Ам. пат. 2821519 (1958); С. А., **52**, 7768 (1958).
157. Ам. пат. 2537031 (1951); С. А., **45**, 4093 (1951).
158. Ам. пат. 2902385 (1959); С. А., **54**, 917 (1960).
159. Ам. пат. 1198188 (1959); С. А., **55**, 6049 (1961).
160. R. Hagg, Makrom. Chem., **47**, 149 (1961).
161. А. В. Чернобай, А. И. Шепелева, В. С. Зубкова, Высокомол. соед., **7**, 1080 (1965).
162. С. Н. Ушаков, А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 83.
163. G. Briegleb, Elektronen—Donator—Acceptor—Komplexe, Berlin, Springer, 1961.
164. В. П. Парини, Усп. химии, **31**, 822 (1962).
165. Х. Нокути, Х. Акатату, Электропроводимость органических полупроводников, ИЛ, М., 1963.
166. Сб. Органические полупроводники, ред. А. В. Топчиев, Изд. АН СССР, М., 1963.
167. J. J. Broughton, J. W. Butterly, N. J. Macmillan, Frontier, **23**, 4 (1961).
168. А. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1962, стр. 160.
169. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **74**, 811 (1952).
170. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., **56**, 801 (1952).
171. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., **56**, 341 (1952).
172. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **23**, 397 (1955).
173. R. S. Mulliken, Rec. Trav. Chim., **75**, 845 (1956).
174. В. А. Измайловский, Тр. IV Совещания по вопросам анилино-красочной химии, Изд. АН СССР, М., 1941, стр. 49.
175. В. А. Измайловский, Тр. VIII совещания по анилино-красочной химии. Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 90.
176. D. Booth, Sci. Progr., **48**, 435 (1960).
177. G. N. Murrell, Quart. Rev., **15**, 191 (1961).
178. C. P. Clynch, Radiation Res. Suppl., **2**, 300 (1960).
179. C. S. Wallwork, F. T. Harding, Acta Crystallogr., **6**, 791 (1953).
180. A. W. Hanson, Там же, **17**, 559 (1964).
181. В. И. Данилова, Л. Б. Зубкова, А. Ф. Терпугова, Л. Г. Филиппова, Лит. физ. сб., **3**, 301 (1963).
182. Н. А. Нагбури, K. A. Polye, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **44**, 662 (1958).
183. E. Fujimoto, Там же, **45**, 133 (1959).

184. G. Cilento, P. Giusti, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3801 (1959).
185. A. Czent-Gyorgyi, I. Isenberg, Proc. Natl. Acad. Sci., **46**, 1334 (1960).
186. E. Fujimori, Quoted by A. Szent-Gyorgyi in: Introduction to a submolecular, Biology, Academic Press, N. Y., 1960, str. 63.
187. A. Szent-Gyorgyi, I. Isenberg, J. M. C. Ladahl, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., **47**, 1089 (1961).
188. М. Г. Воронков, А. Я. Дейч, Е. В. Акатова, Химия гетероциклических соединений, **1966**, 8.
189. A. Ledwith, M. Sambhi, Chem. Commun., **1965**, 64.
190. H. Noegel, J. Phys. Chem., **69**, 755 (1965).
191. Бельг. пат. 592297 (1957).
192. Бельг. пат. 592557 (1959).
193. Герм. пат. 1133976 (1959); C. A., **57**, 11963 (1963).
194. Герм. пат. 1131988 (1959); C. A., **58**, 2989 (1964).
195. Герм. пат. 1068115 (1959); C. A., **55**, 20742 (1961).
196. Герм. пат. 1111935 (1958); Chem. Zbl., **133**, 7378 (1962).
197. A. Taniguchi, S. Kanda, F. Nogaito, S. Kusabayashi, H. Mikawa, R. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1386 (1964).
198. J. Yamamoto, S. Kanda, S. Kusabayashi, T. Nagaito, K. Ito, H. Mikawa, Там же, **38**, 2015 (1965).
199. K. Tsuji, K. Takakura, M. Nishi, K. Hayashi, S. Okamura, J. Polymer Sci., **4**, 2028 (1966); РЖХим., 2C165 (1967).
200. Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Ю. Л. Фролов, Химия гетероциклических соединений, **1968**, 673.
201. М. Ф. Шостаковский, Г. Г. Скворцова, Е. С. Домнина, Ю. Л. Фролов, Н. П. Глазкова, Г. А. Кравченко, Там же, **1968**, 1025.

Иркутский институт
органической химии СО АН СССР