

Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 8 — 1950

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и А. Н. КОСТ

О ДЕЙСТВИИ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКРИЛОНИТРИЛ

Смешанные магнийорганические соединения при действии на нитрил акриловой кислоты в эфирном растворе вызывают быстро идущую полимеризацию анионоидного типа.

Как известно, нитрилы реагируют со смешанными магнийорганическими соединениями по-разному. Большей частью происходит присоединение молекулы магнийорганического соединения по тройной связи углерод—азот, и образуются кетимины. В некоторых случаях присоединяются даже две молекулы с образованием третичных карбинаминов. Иногда, впрочем, нитрил реагирует как галоидный алкил, т. е. с отщеплением цианогруппы. В литературе отмечены также случаи полимеризации нитрилов под действием алкилмагниййодидов.

Для $\alpha\beta$ -непредельных нитрилов появляется еще дополнительная возможность, а именно — присоединение по двойной связи углерод—углерод. Действительно, нитрил α -фенилкоричной кислоты присоединяет этилмагниййодид с образованием нитрила α -дифенилвалериановой кислоты [1]. Метакрилонитрил полимеризуется при действии этилмагнийбромид [2], хотя соответствующий ему по строению метиловый эфир метакриловой кислоты не полимеризуется, а реагирует своей карбэтоксильной группой [3].

Таким образом, трудно было на основании аналогии утверждать, как будет реагировать с магнийорганическими соединениями акрилонитрил. При проведении эксперимента оказалось, что эфирные растворы метилмагниййодида, этилмагнийбромид, бутилмагнийхлорида, фенилмагнийбромид и бензилмагнийхлорида при внесении в эфирный раствор акрилонитрила при комнатной температуре вызывают быстро идущую полимеризацию. Происходит незначительное саморазогревание смеси и почти моментальное выпадение желтого осадка. То же наблюдается при $-10,0$ и 10° , причем полимер выпадает почти количественно. Полимеризация наблюдается также и при введении акрилонитрила в эфирные растворы магнийорганических соединений.

Для выделения чистого полимера осадок был отфильтрован, промыт раствором хлористого аммония, водой и эфиром, затем растворен в пиридине и высажен водой. Получается светложелтый порошок, хорошо растворимый в пиридине, растворимый в изоамилацетате, нитрометане, не растворимый в воде, эфире. Выход почти количественный. Температура размягчения полимера $160-180^\circ$. Молекулярный вес (по Раути) около 900.

Ввиду некоторой аналогии между акрилонитрилом и дивинилом было испытано действие на акрилонитрил металлического натрия, который является катализатором для получения дивинилового каучука по способу С. В. Лебедева [4]. Оказалось, что сухой акрилонитрил не реагирует с металлическим натрием при 60-часовом нагревании на кипящей водяной бане с обратным холодильником или при 100-часовом нагревании в запаянной ампуле при 90°.

Поступила в редакцию
12.12. 1949 г.

Кафедра
органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Kohler E. Am. J., 35, 386, 1906.
 2. Beaman R. J. Am. Soc., 70, 3115, 1948.
 3. Frank R., Davis H., Drake S., J. Mc. Pherson. J. Am. Soc., 66, 1509, 1944.
 4. Лебедев С. В. ЖРФХО, 45, 1249, 1913.
-