

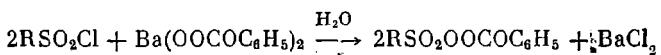
СУЛЬФООРГАНИЧЕСКИЕ НЕСИММЕТРИЧНЫЕ АЦИЛЬНЫЕ  
ПЕРЕКИСИ — ИНИЦИATORЫ ВИНИЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

*B. P. Лихтеров, B. C. Этлис, Г. А. Разуваев, A. B. Горелик*

Известно, что ацильные сульфоорганические перекиси обладают повышенной инициирующей способностью при полимеризации винильных соединений [1, 2]. В литературе описаны методы синтеза серусодержащих перекисей — ацетилциклогексан- и бензольсульфонила [3, 4], которые фактически оказались единственными представителями данного класса соединений.

Нам казалось интересным получить и исследовать некоторые другие несимметричные ацильные представители этого класса перекисей. Обычно несимметричные перекиси получают взаимодействием хлорангидридов кислот с надкислотами в присутствии оснований. Несколько иным путем синтезируют перекиси ацетилбензоила и ацетилциклогексансульфонила. Первую получают в результате реакции уксусного ангидрида с бензальдегидом при продувании смеси воздухом [5]; вторую — при пропускании кислорода и сернистого газа в циклогексан при одновременном прилиянии уксусного ангидрида [3]. Однако эти методы оказались непригодными для синтеза сульфоорганических несимметричных перекисей с бензоильным радикалом. Так, попытки синтезировать последние, исходя из ангидридов сульфокислот и бензальдегида, а также из сульфохлоридов и надбензойной кислоты, не увенчались успехом.

Нам удалось получить перекиси данного класса взаимодействием барииевой соли пербензойной кислоты с 75%-ным молярным избытком соответствующего сульфохлорида в присутствии эквимолекулярного количества воды:



Выход отдельных продуктов реакции составлял 30—60%. В случае проведения синтеза со стехиометрическими количествами реагирующих веществ выход перекиси резко снижался до 5—7%. При проведении реакции с избытком барииевой соли надбензойной кислоты или же в отсутствие воды перекиси вообще не получались. Условия проведения опытов и свойства синтезированных продуктов приводятся в табл. 1.

Полученные перекиси — кристаллические вещества — хорошо растворимы в органических жидкостях, кроме спиртов и углеводородов. В воде не растворяются. Плавятся с разложением. Активно выделяют йод из подкисленного раствора йодистого калия. Перекиси, тщательно отмытые от исходного хлорангидрида, могут сохраняться без заметного разложения в течение нескольких месяцев при —5—0°. Сульфохлориды вызывают активное разложение кристаллической перекиси, поэтому необходимо тщательно от них освобождаться. Синтезированные перекиси взрываются при внесении в открытое пламя или при нагревании выше 55°.

Для выяснения инициирующей способности перекиси бензоилэтан-(ПБЭС) и бензоилпропан-2-сульфонила (ПБПС) исследовали дилатометрически полимеризацию метилметакрилата при различных температурах

Условия синтеза и характеристики перекисей

Таблица 1

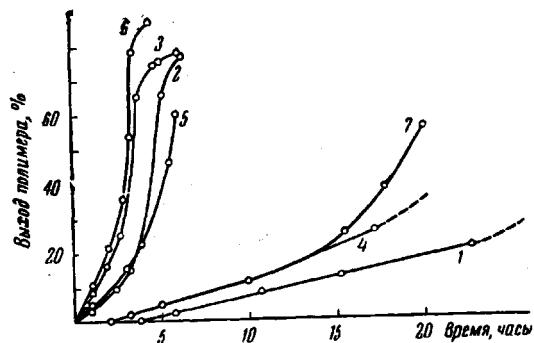
Наименование реагентов (г), взятых для синтеза	Перекись и ее формула	Получено продукта						T. пл. °C	
		Выход		Активный кислород, %		Молекулярный вес			
		г	%	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> Cl (21,8) + Ba(OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O(23,3) + H <sub>2</sub> O(1,9)	Бензоилметансульфонила CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	10	43	7,40	7,26	216	215	54—55	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> Cl (20) + Ba(OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O(18,7) + H <sub>2</sub> O(2,5)	Бензоилэтансульфонила C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	11,9	60	6,96	6,80	230	224	46,5—47,5	
n-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> Cl (28) + Ba(OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O(21,5) + H <sub>2</sub> O(2,0)	Бензоилпропан-1-сульфонила C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8,0	32,7	6,55	6,42	244	246	24—25	
изо-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> Cl (28) + Ba(OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O(21,5) + H <sub>2</sub> O(2,0)	Бензоилпропан-2-сульфонила изо-C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>2</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8,5	35	6,55	6,35	244	238	49—50	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> Cl (25) + Ba(OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O(18,0) + H <sub>2</sub> O(2,3)	Бензоилбензилсульфонила <sup>1</sup> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7,0	28,5	5,48	—	292	—	—	

<sup>1</sup> В чистом виде выделить не удалось. Выход определяли йодометрическим титрованием.

(рисунок). Концентрация инициатора составляла 0,004 моль/л. В качестве эталонного образца применяли перекись бензоила (ПБ). Сравнивая кинетические кривые ПБЭС, ПБПС и ПБ, можно утверждать, что обе перекиси значительно активнее перекиси бензоила.

Кинетика полимеризации метилметакрилата:

1 — в присутствии ПБЭС при 20°; 2 — то же, при 35°; 3 — то же, при 45°;  
4 — в присутствии ПБПС при 20°; 5 — то же, при 35°; 6 — то же, при 45°;  
7 — в присутствии ПБ при 45°



На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны константы скорости и энергии активации брутто-реакции полимеризации в присутствии названных инициаторов (табл. 2).

Таблица 2  
Численные значения констант скоростей и энергий активации при полимеризации метилметакрилата в присутствии ПБЭС и ПБПС

Temperatura, °C	Константа скорости, моль $^{0.5} \cdot л^{0.5} \cdot сек^{-1}$		Temperatura, °C	Константа скорости, моль $^{0.5} \cdot л^{0.5} \cdot сек^{-1}$	
	перекись бен- зоилтансуль- фонила, $\kappa \cdot 10^3$	перекись бен- зоилпропан-2-сульфонила, $\kappa \cdot 10^4$		перекись бен- зоилтансуль- фонила, $\kappa \cdot 10^3$	перекись бен- зоилпропан-2- сульфонила, $\kappa \cdot 10^4$
	20	3,65	45	35,50	46,20
35	17,50	19,00		19,7	17,3

### Экспериментальная часть

И с х о д н ы е п р о д у к т ы . Пербеноат бария получают обработкой водного раствора натриевой соли пербеноевой кислоты [6] раствором хлористого бария [7]. Выпавшую соль отфильтровывают, промывают водой, затем ацетоном. Остатки растворителя удаляют в вакууме. Таким путем обычно получают соль с 75—80%-ным содержанием основного вещества. Сульфохлориды готовят хлорированием соответствующих роданидов [8].

С и н т е з п е р е к и с е й б е н з о и л а л к а н с ульфо н и л о в . В реактор с мешалкой, капельной воронкой и термометром загружают бариевую соль пербеноевой кислоты, эфир (100 мл на 0,04 моля соли) и расчетное количество воды. Сульфохлорид прикальпывают при перемешивании при 0—5°. После приливания сульфохлорида перемешивание продолжают при этой же температуре еще в течение 2 час. Затем охлаждающую баню удаляют и температуру в реакторе повышают до комнатной, но не выше 20°. Как только пербеноат бария прореагирует (примерно через 40 час.), осадок отфильтровывают, а полученную перекись перекристаллизовывают из смеси эфира и петролейного эфира при охлаждении смесью  $CO_2$  с ацетоном. Обычно после первой перекристаллизации чистота продукта не ниже 97%.

### Выводы

Получены новые несимметричные ацильные сульфогранические перекиси  $RSO_2OOCOC_6H_5$ , где R-  $CH_3^-$ ,  $C_2H_5^-$ , изо-  $C_3H_7^-$ ,  $n-C_3H_7^-$  и  $C_6H_5CH_2^-$ .

Эти инициаторы обладают повышенной активностью при полимеризации винильных соединений по сравнению с перекисью бензоила.

Поступила в редакцию  
17 II 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Illoff, пат. ГДР 13583, Kl. 39c, 1954.
2. L. W. Crovatt, R. K. Mc Kee, J. Organ. Chem., **24**, 2031, 1959.
3. R. Graf, Liebigs Ann. Chem., 578, 50, 1952.
4. R. F. Weiland, H. Lewkowitz, Ber., **36**, 2702, 1903.
5. F. Juračka, R. Chromiček, Chem. průmysl, **6**, (31), 27, 1956.
6. A. Kergomard, J. Bigou, Bull. Soc. chim., 1956, 456.
7. A. Baeyer, V. Villiger, Ber., **33**, 1569, 1900.
8. I. B. Johnson, I. B. Douglass, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 2548, 1939.

## UNSYMMETRIC ACYL ORGANOSULFONIC PEROXIDES AS INITIATORS OF VINYL POLYMERIZATION

*V. R. Likhterov, V. S. Etlis, G. A. Razuvayev, A. V. Gorelik*

## S u m m a r y

Unsymmetric acyl peroxides of the type  $\text{RSO}_2\text{OOCOC}_6\text{H}_5$ , where  $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , *iso-C*<sub>3</sub>H<sub>7</sub> and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$  are prepared by reaction of alkanesulfochlorides with barium perbenzoate in the presence of equimolar quantities of water. The peroxides are crystalline substances, stable at  $-5 - 0^\circ$ , readily soluble in benzene and chlorinated organic solvents and insoluble in water, alcohols and aliphatic hydrocarbons. The peroxides can cause the polymerization of vinyl compounds, being more active in this respect than benzoyl peroxide.