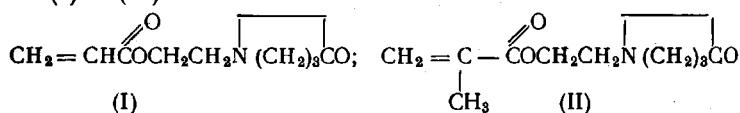


НОВЫЕ ЭФИРЫ АКРИЛОВОЙ И МЕТААКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

*Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская,
М. Ф. Шостаковский, Б. В. Лопатин*

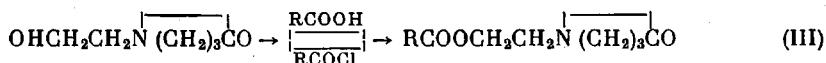
Среди известных мономеров эфиры акриловой и метакриловой кислот, благодаря практическим ценным свойствам их полимеров, имеют важное значение. Большое число работ посвящено синтезу эфиров разнообразного строения и изучению влияния алcoxигруппы непредельных эфиров на их склонность к полимеризации и на характер образующихся полимеров.

Задачей настоящего исследования явилась разработка методов синтеза α , β -непредельных сложных эфиров, содержащих в своем составе лактамные циклы (I) и (II).

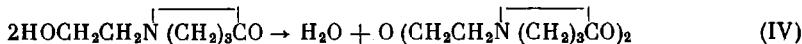


Синтез таких эфиров позволит, с одной стороны, расширить число мономерных и полимерных продуктов на основе лактамов, с другой — даст возможность изучить влияние лактамного кольца на характер двойной связи акриловых эфиров и на свойства их полимеров.

Лактамсодержащие непредельные эфиры в литературе не описаны. Было показано, что введение лактамного кольца в структуру насыщенных сложных эфиров может быть осуществлено взаимодействием N-(β -оксиэтил)пирролидона с жирными кислотами или их хлорангидридами [1]:

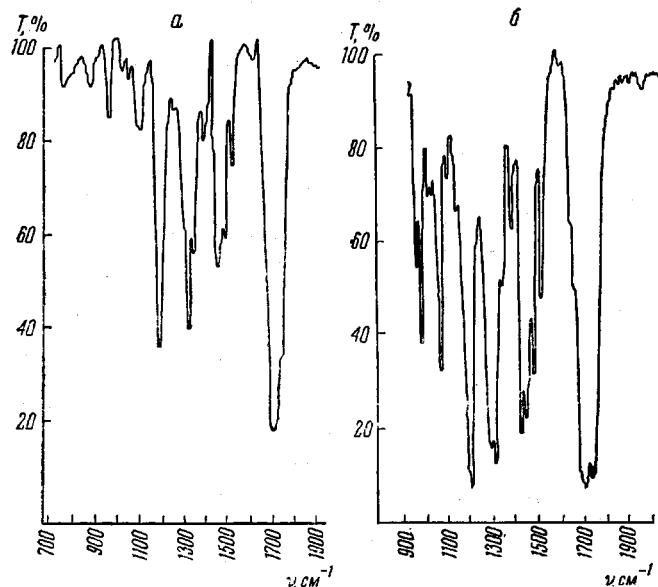


Анализ литературных данных показывает, что наиболее удобным в лабораторных условиях методом синтеза метакриловых и акриловых эфиров является реакция этерификации. Поэтому для синтеза β -(N-пирролидонил) этиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот была избрана указанная реакция. В условиях получения эфиров III (растворитель — бензол, катализатор — концентрированная серная кислота, нагревание реакционной массы при 90—95° в течение 6—12 час.) эфиры N-(β -окси-этил)пирролидона и непредельных кислот синтезировать не удалось. В этих опытах в незначительном количестве образуется ди-[β -(N-пирролидонил)] диэтиловый эфир (IV) и выделяются обратно исходные реагенты.



В более жестких условиях с выходом ~50% получены эфиры акриловой и метакриловой кислот и N-(β -оксиэтил)пирролидона. Следовательно, реакция этерификации акриловой и метакриловой кислот с N-(β -оксиэтил) пирролидоном проходит труднее, чем этерификация предельных кислот. При взаимодействии хлорангидридов акриловой и метакриловой кис-

лот с N-(β -оксиэтил)пирролидоном также образуются эфиры I и II с выходом до 55 %. Наиболее оптимальными условиями являются: проведение реакции в растворителе (хлороформ, четыреххлористый углерод) при 70° и продолжительности процесса 1,5 часа. В качестве агента, связывающего хлористый водород, применяли аммиак или соду; при применении соды получены несколько лучшие результаты. В некоторых опытах



ИК-спектр: *a* — β -(N-пирролидонил)этилового эфира метакриловой кислоты; *b* — β -(N-пирролидонил)этилового эфира акриловой кислоты

при 70° в случае реакции N-(β -оксиэтил) пирролидона с хлорангидридами акриловой и метакриловой кислот, наряду с эфирами, образуются в незначительном количестве вязкие высококипящие продукты, строение которых выясняется. Синтезированные эфиры I и II представляют собой подвижные жидкости, растворимые в воде, этаноле, метаноле, ацетоне, бензole и нерастворимые в серном и петролейном эфирах. В щелочных растворах I и II омыляются. Полученные эфиры длительное время могут сохраняться при комнатной температуре, даже в отсутствие ингибитора; при нагревании до 40° они полимеризуются.

Для характеристики непредельных сложных эфиров были исследованы их ИК-спектры. Спектры снимали на двухлучевом ИК-спектрофотометре ИКС-14 с призмой из NaCl. Полученные спектры подтверждают наличие двух карбонильных групп и двойной связи. Следует отметить, что из-за большой ширины полос поглощения C = O групп, закрывающих спектры полос C = C, наличие двойной углеродной связи основывалось на присутствии в спектре полос = CH₂-группы (рисунок, *a* и *b*). Спектры комбинационного рассеяния света эфиров снять не удалось, так как при облучении эфиры заполимеризовались.

Под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты эфиры полимеризуются с образованием твердых, нерастворимых в воде и органических растворителях полимеров. В присутствии перекиси бензоила при 80—82° за 12 час. удалось заполимеризовать только β -(N-пирролидонил) этиловый эфир акриловой кислоты. Полученный в этих условиях полимер также нерастворим в воде и органических растворителях.

Экспериментальная часть¹

Эфиры акриловой и метакриловой кислот и N-(β-оксиэтил)пирролидона². а) Реакция прямой этерификации. Смесь 0,15 моля метакриловой кислоты, 0,05 моля N-(β-оксиэтил)пирролидона [2], 0,1 мл концентрированной серной кислоты и 0,2 г гидрохинона нагревали на кипящей водяной бане в колбе, снабженной ловушкой Дина и Старка, в течение 6 час. При остаточном давлении 10—15 мм отгоняли избыточное количество кислоты. Остаток дважды перегоняли в вакууме при 10⁻¹—10⁻² мм и выделяли: искомый эфир с выходом 50%, не вошедший в реакцию N-(β-оксиэтил)пирролидон и в незначительном количестве вязкий продукт; последний представлял собой ди-[β-(N-пирролидонил)]диэтиловый эфир, т. кип. 126—130°/2,2·10⁻² мм, n_D^{20} 1,5062; d_4^{20} 1,1428. По литературным данным т. кип. 200°/1,5·10⁻¹ мм [3], 124—130°/2,2·10⁻² мм, n_D^{20} 1,5070; d_4^{20} 1,1432 [1]. β-(N-Пирролидонил)этиловый эфир метакриловой кислоты обладал т. кип. 95—100°/1,5·10⁻² мм, n_D^{20} 1,4912; d_4^{20} 1,1206.

Найдено MR_D 51,00; вычислено MR_D для C₁₀H₁₅O₃N 51,32.

Найдено %: C 61,20; 61,04; H 7,73; 7,56; N 7,08; 7,22.

C₁₀H₁₅O₃N Вычислено %: C 60,89; H 7,66; N 7,10.

В аналогичных условиях получен β-(N-пирролидонил)этиловый эфир акриловой кислоты с т. кип. 86—90°/1,5·10⁻² мм; 192—194°/2 мм; n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,1305.

Найдено MR_D 46,86. Вычислено MR_D для C₉H₁₃O₃N 46,70.

Найдено %: C 58,52; 58,63; H 7,28; 7,21; N 8,20; 8,29.

C₉H₁₃O₃N. Вычислено %: C 59,00; H 7,15; N 7,64.

Условия и результаты опытов по синтезу непредельных эфиров

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2\text{CH}_2$ OC(CH ₂) ₃ N	Темпера- тура, °С	Продолжи- тельность, часы	Нейтрализую- щий агент	Выход эфира, % от тео- рии
CH ₃	20	24	Аммиак	20
	20	72	Сода	55
	20	240	Аммиак	45
	20	240	То же	50
	70 ¹	1,5	Сода	55
	70	3	Аммиак	40
	70	3	Сода	50
	70	6	То же	50
H	20	24	Сода	25
	20	48	То же	46
	20	144	» »	47
	70 ¹	1,5	» »	55
	70	3	» »	55

¹ В некоторых опытах, проводимых при 70°, выделялись в незначительных количествах вязкие продукты, строение которых пока не установлено. Физические константы такого продукта, полученного в синтезе с хлорангидридом метакриловой кислоты: т. кип. 115—120°/1,5·10⁻² мм; n_D^{20} 1,5307, d_4^{20} 1,1739; найдено %: C 61,35; 61,28; H 7,06; 6,97; N 5,36; 5,15.

б) Взаимодействие хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот с N-(β-оксиэтил)пирролидоном. Смесь 0,1 моля N-(β-оксиэтил) пирролидона, 12 г соды, 0,2 г гидрохинона и 50 мл хлороформа или четыреххлористого углерода охладили до + 3°. К реакционной массе в течение 15 мин. прибавляли 0,1 моля хлорангидрида непредельной кислоты [4] и затем нагревали 1,5 часа при 70°. Неорганический осадок отделяли от фильтрата и промывали хлороформом или четыреххлористым углеродом. Фильтрат и экстракты объединяли и в вакууме (остаточное давление 60—80 мм) удаляли растворители. Остаток разгоняли при 10⁻¹—10⁻² мм и получали искомые эфиры с выходом 50% и не вошедший в реакцию N-(β-оксиэтил) пирролидон. Остальные опыты по синтезу эфиров непредельных кислот и N-(β-оксиэтил)пирролидона представлены в таблице.

¹ В экспериментальной части принимала участие лаборант О. В. Литвинова.

² Все перегонки проводили в токе азота.

Омыление N-(β -пирролидонил)этиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот. К навеске эфира 0,1 г прибавляли 25 мл 0,1 н. едкого натра и нагревали на водяной бане при 50° 1 час. Затем отфильтровывали 0,1 н. соляной кислотой. β -(N-Пирролидонил)этиловый эфир метакриловой кислоты омылялся в этих условиях на 98–100%, а β -(N-пирролидонил)-этиловый эфир акриловой кислоты — на 85–90%.

Полимеризация β -(N-пирролидонил)этиловых эфиров акриловых кислот. а) Под влиянием динитрила азоизомасляной кислоты ампулу, содержащую навеску эфира и 0,5% инициатора, помешали в термостат и нагревали при 80–82° в течение 12 час. При полимеризации 2,89 г β -(N-пирролидонил)этилового эфира метакриловой кислоты получали твердый стекловидный полимер, нерастворимый в воде, этаноле, метаноле, серном эфире, петролейном эфире, четыреххлористом углероде, диоксане, дихлорэтане и диметилформамиде. Полимер измельчали, экстрагировали мономер этанолом и эфиром; вес полимера — 1,34 г (выход 46%). Из эфирно-спиртовых экстрактов выделяли 1,2 г мономера n_D^{20} 1,4940. При полимеризации 3,00 г β -(N-пирролидонил)этилового эфира акриловой кислоты получали стекловидный полимер, который подвергали такой же обработке, что и полимер эфира метакриловой кислоты. Получали 1,49 г полимера (выход 49%) и 1,0 г мономера. Полимер не растворяется в воде, этаноле, метаноле, бензоле, петролейном, серном эфирах и диметилформамиде.

б) Полимеризация под влиянием перекиси бензоила. При нагревании 3,32 г β -(N-пирролидонил)этилового эфира метакриловой кислоты при 80–82° в течение 11 час. в присутствии 0,5% перекиси бензоила полимер не был получен. Было выделено 2,8 г исходного мономера.

При полимеризации 3,00 г β -(N-пирролидонил)этилового эфира акриловой кислоты в указанных выше условиях выделяли 0,93 г (выход 31%) твердого полимера и 1,59 г мономера. Полимер не растворяется в воде, этаноле, ацетоне, бензоле, диметилформамиде, серном и петролейном эфирах.

Выводы

1. Разработана методика синтеза непредельных эфиров, содержащих лактамные кольца. Синтезированы эфиры акриловой, метакриловой кислот и N-(β -оксиэтил)пирролидона.

2. Показано, что эти эфиры склонны к термополимеризации, а также к полимеризации в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты.

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

Поступила в редакцию
23 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1961, 910.
2. B. Putzer, L. Katz, L. Horwitz, J. Amer. Chem. Soc., 74, 4959, 1952.
3. W. Reppe, Liebigs Ann., 596, 212, 1955.
4. G. N. Stempel, J. R. Gross и др., J. Amer. Chem. Soc., 72, 2299, 1950.

NEW ACRYLIC AND METHACRYLIC ACID ESTERS

F. P. Sidelkovskaya, M. G. Zelenskaya, M. F. Shostakovskii

Summary

A method has been developed for the synthesis of unsaturated esters with lactam rings. This was employed to synthesize the esters of acrylic and methacrylic acid with N-(β -hydroxyethyl)-pyrrolidone. It has been shown that these esters have a tendency to undergo thermopolymerization as well as polymerization in the presence of azobisisobutyronitrile.