

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1963

Том V

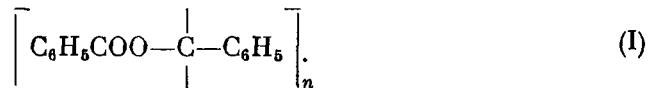
№ 4

541.64

ПОЛИБЕНЗИЛИДЕНБЕНЗОАТ И ПОЛИБЕНЗИЛИДЕНОВЫЙ
СПИРТ*

C. L. Сосин, B. B. Коршак

Ранее было показано [1], что при обработке бензилбензоата перекисью трет. бутила в результате реакции полирекомбинации образуется полимер следующего строения:



Целью настоящей работы было более детальное изучение условий синтеза этого полимера, выделение некоторых промежуточных и побочных продуктов, а также исследования, связанные с превращением полимера в полибензилиденовый спирт. Полимер получали по ранее описанной методике [2], и он представлял собой желтоватый порошок с т. пл. 180—205°, легко растворимый в бензоле и нерастворимый в спирте. Зависимость молекулярного веса полимера от характеристической вязкости подчиняется уравнению

$$[\eta] = 3,39 \cdot 10^{-3} M^{0,317},$$

выведенному нами на основе экспериментальных данных. Состав и строение полимера подтверждается данными элементарного анализа, ИК-спектрами с максимумами поглощения в области 1100, 1180 и 1250 cm^{-1} , характерными для ароматических сложных эфиров, в области 700, 770 и 1000 cm^{-1} [6], характерными для монозамещенного бензола (рис. 3, a), а также превращением этого полимера в полибензилиденовый спирт. Зависимость выхода полимера от молярного соотношения перекись:бензилбензоат представлена на рис. 1, кривая изменения молекулярного веса — на рис. 2. Быстрый рост молекулярного веса, как видно из рис. 2, происходит при расходе перекиси, близком к двум молям на моль бензилбензоата, и достигает максимума ($\sim 540\,000$) при расходе 2,35 моля перекиси на моль бензилбензоата. Кривая изменения молекулярного веса от концентрации перекиси имеет тот же характер, что и в случае дифенилметана и других, ранее исследованных соединений [1], что свидетельствует об одинаковом механизме роста полимерных цепей.

Синтез полимера происходит через стадию образования димера дibenzoата дифенилэтиленгликоля (II), который отделяли от полимера при растворении последнего в бензоле; он был также выделен нами из смеси низкомолекулярных продуктов реакции. Этот димер был получен ранее Растом, Сейболдом и Боганом [3] при обработке бензилбензоата и бензальдегида перекисью трет.-бутила. При этом наряду с мезо-формой димера с т. пл. 244° был получен смелообразный остаток, далее не исследовавшийся и состоявший, предположительно, из смеси стереоизомеров этого димера.

* В выполнении экспериментальной работы участвовала Б. А. Антипова.

В нашей работе низкомолекулярная часть продуктов реакции также представляла собой прозрачную, похожую на канифоль массу с т. пл. $\sim 60^\circ$. Эта смесь при последовательной обработке уксусной кислотой и переосаждении метанолом была разделена на три части: димер (*мезо*-форма), низкомолекулярная часть полимера (мол. вес 600—800) и смолообразный, низкоплавкий остаток, который представлял собой смесь

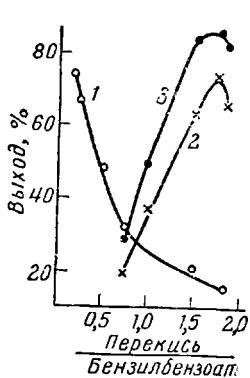


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость выхода полимера от молярного соотношения перекись : бензилбензоат.

1 — содержание бензилбензоата в продуктах реакции, 2 — выход полимера по взятому бензилбензоату, 3 — выход полимера по прореагировавшему бензилбензоату.

Рис. 2. Зависимость молекулярного веса полимера от молярного соотношения перекись : бензилбензоат

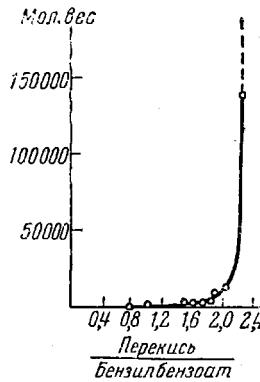
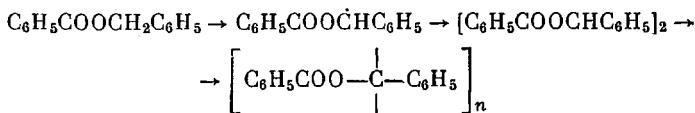
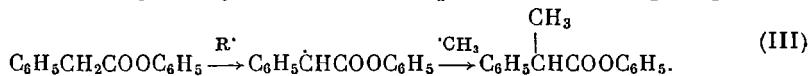


Рис. 2

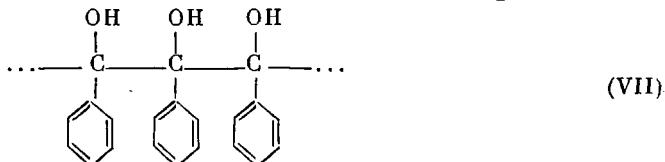
бензоата метилфенилкарбина (III) и дibenzoата α -метилгидробензоина (IV). При омылении этих эфиров спиртовой щелочью были выделены метилфенилкарбинол (V) и α -метилгидробензоин (VI), последний — в виде масла, не поддающегося кристаллизации [4]. Обнаружение в продуктах реакции α -метильных производных бензилбензоата и дibenzoата гидробензоина свидетельствует о том, что наряду с прямой реакцией синтеза полимера по схеме:



происходят, хотя и в незначительной степени, побочные реакции перекрестной рекомбинации радикалов исходного эфира и его димера с метильными радикалами (возникшими при распаде перекиси), причем образуются соединения, не участвующие далее в росте цепи, например:



При восстановлении полибензилиденбензоата литийалюминийгидридом был получен ранее не описанный полибензилиденовый спирт



в виде белого порошка с т. пл. 125—130°, легко растворимого в спирте и других органических растворителях, но нерастворимый в бензоле. В ИК-спектре этого полимера присутствуют полосы поглощения, харак-

терные для гидроксильной группы в полимерах $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ [6] (рис. 3, а, б).

При попытках получить этот полимерный спирт реакцией полирекомбинации непосредственно из бензилового спирта мы нашли, что при молярном соотношении перекись:бензиловый спирт равном 2 : 1 вместо полибензилиденового спирта образуется полибензилиденбензоат.

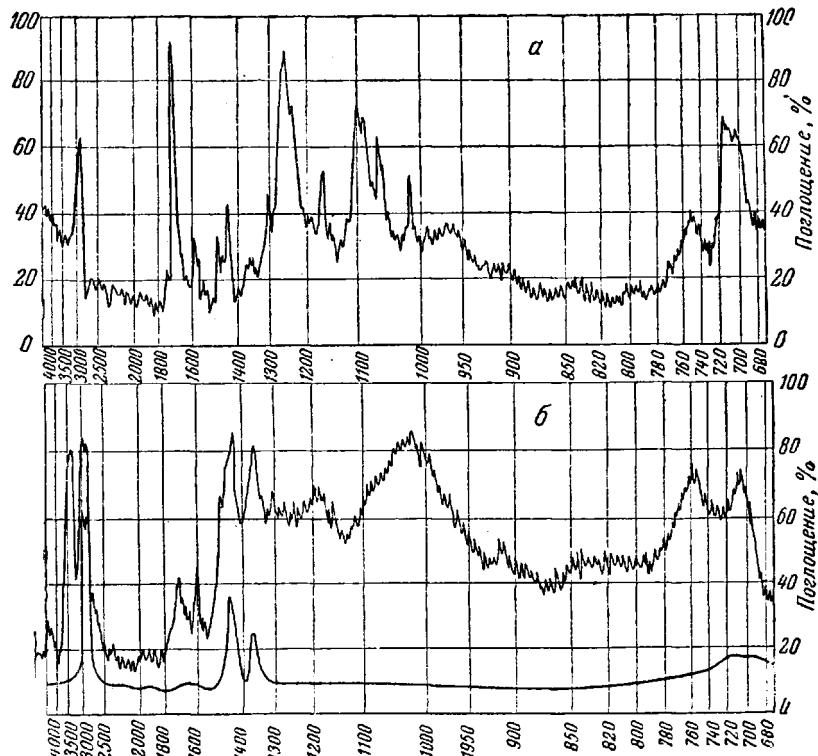
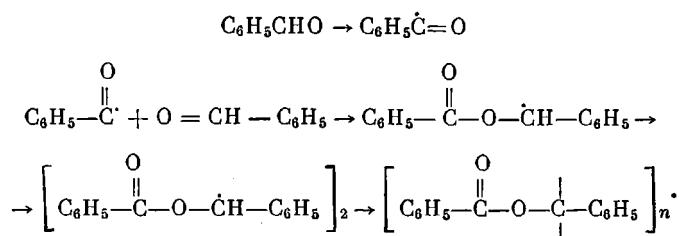


Рис. 3. ИК-спектры
а — полибензилиденбензоат, б — полибензилиденовый спирт из полибензилиденбензоата

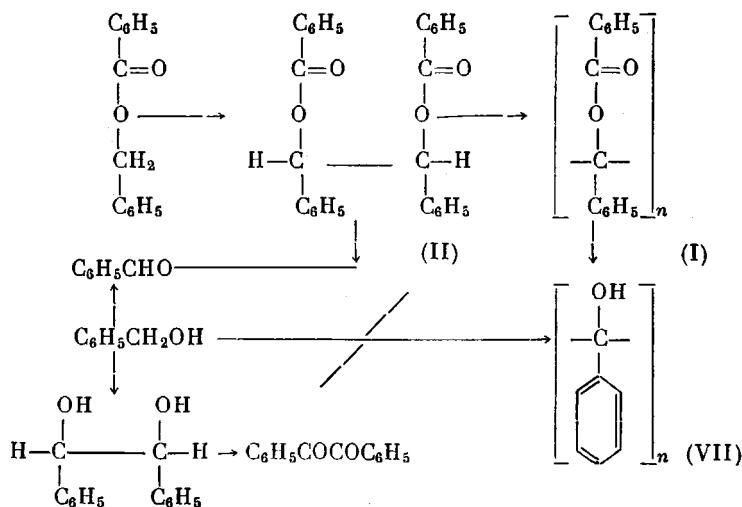
Этот же полимер был получен нами при реакции полирекомбинации бензальдегида, которая протекает через стадию образования дифенилэтленгликоля [3]:



Поэтому естественно было предположить, что бензиловый спирт вначале превращается в бензальдегид, далее реагирующий по приведенной схеме.

Действительно, при обработке бензилового спирта перекисью в соотношении 1 : 1 нами был выделен бензальдегид и гидробензоин. Последний также не мог служить промежуточным продуктом превращения бензилового спирта в полибензилиденовой спирт, так как специальным опытом было показано, что при дальнейшей обработке перекисью гидробен-

зоин дегидрируется до бензила. На основании полученных данных может быть предложена следующая схема превращений исследованных веществ в полибензилиденбензоат и полибензилиденовый спирт



Превращение бензилового спирта в бензальдегид, очевидно, происходит в результате дегидрирования, а не за счет действия кислорода перекиси, так как при разложении последней даже непосредственно в легкоокисляющемся бензальдегиде не было обнаружено бензойной кислоты.

Экспериментальная часть

Обработку бензилбензоата перекисью трет.-бутила и выделение полимера (I) проводили по ранее описанной методике [1, 2] при различных соотношениях перекись : бензилбензоат и температуре 200°. Результаты этих опытов приведены в таблице и на рис. 1 и 2.

Полирекомбинация бензилбензоата

Молярное соотношение перекись/бензилбензоат	Получено продуктов реакции *					Возврат бензилбензоата, %
	димер	низкомолекулярный полимер	полимер, %	молекулярный вес полимера	т. пл. полимера, °С	
0,167 : 1	4,9	20,1	—	—	—	73,7
0,25 : 1	5,97	25,7	—	—	—	66,8
0,5 : 1	7,28	46,7	—	—	—	48,1
0,75 : 1	6,35	35,7	19,6	800	108—115	31,9
1 : 1	4,7	29,2	37,0	1 410	108—116	25,4
1,5 : 1	—	16,6	63,5	2 480	108—120	20,5
1,66 : 1	—	18,1	69,7	2 760	142—153	15,8
1,75 : 1	—	14,9	73,6	3 380	134—142	13,9
1,84 : 1	—	21,4	65,6	4 420	161—175	15,3
1,89 : 1	—	22,9	67,0	8 680	172—185	7,1
1,9 : 1	—	15,1	67,0	6 800	171—184	18,6
2,02 : 1	—	22,11	62,5	12 600	176—187	12,3
2,21 : 1	—	24,3	60,0	140 000	187—200	41,70
2,35 : 1	—	17,85	42,0	540 000	189—205	7,45

* % от взятого бензилбензоата

Полибензилиденбензоат (I) после двухкратного переосаждения метанолом из раствора в бензole получали в виде желтоватого порошка с т. пл. 180—205°. Максимальный мол. вес 540 000 был получен при соотношении перекись : бензилбензоат 2,32 : 1. Мол. веса полимеров, имеющих величину до 30 000, определяли эбулиоскопически, а более высокомолекулярных полимеров — методом светорассеяния.

Найдено, %: С 80,37; Н 6,03.
Для полимера, имеющего состав элементарного звена $C_{14}H_{10}O_2$
вычислено, %: С 79,98; Н 4,79.

Димер (дибензоат дифенилэтиленгликоля) (II), отфильтрованный от бензольного раствора I, имел т. пл. 243° (из спирта); по литературным данным т. пл. 243—244° [3].

Найдено, %: С 79,66; Н 5,37
 $C_{28}H_{22}O_4$. Вычислено, %: С 79,60; Н 5,25

При омылении димера 2%-ным спиртовым раствором КОН получен гидробензоин, т.пл. 133° (из спирта); по литературным данным т. пл. 134° [7].

Разделение низкомолекулярной смеси. Из фильтрата после осаждения полимера отгоняют бензол и метanol и получают смесь низкомолекулярных продуктов в виде желтой, прозрачной, стекловидной массы с т. пл. ~ 60°. При обработке этой массы (57,19 г) уксусной кислотой (200 мл) отделяется нерастворимый осадок димера II, т. пл. 243—244° (5,06 г или 8,85%). После упаривания уксуснокислого фильтрата до 1/3 объема производят осаждение метанолом, причем выделяется низкомолекулярная часть полибензилиденбензоата (19,31 г или 33,8%), мол. вес 600—800 (криоскопически). После отгонки из фильтрата уксусной кислоты и метанола остается темно-желтое вязкое масло (31,87 г или 55,78%) с мол. весом 290 (криоскопически в бензole), медленно затвердевающее на воздухе, не поддающееся перекристаллизации и представляющее собой смесь бензоата метилфенилкарбинола (III) и дибензоата ацетилгидробензоина (IV).

Метилфенилкарбинол (V). При омылении желтого масла (20,4 г) 2%-ным спиртовым раствором КОН (кипячение в течение 4 час.) после отгонки спирта (100 мл) получают твердый желтый осадок, который обрабатывают водой для удаления бензойнокислого натрия. Оставшееся после обработки водой масло извлекают эфиром, сушат над Na_2SO_4 и перегоняют в вакууме. Из 10,27 г масла получают 1,54 г метилфенилкарбинола, кипящего при 97—100°/15 мм; по литературным данным т. кип. 95—96°/15 мм [7]. При окислении метилфенилкарбинола хромовой смесью получен ацетофенон, а из последнего — его 2,4-динитрофенилгидразон.

Найдено, %: N 19,20.
 $C_{14}H_{12}O_4N$. Вычислено, %: N 18,86.

α-Метилгидробензоин (VI). После отгонки метилфенилкарбинола остается в виде вязкого, медленно затвердевающего масла (7 г), не поддающегося кристаллизации [4].

Найдено, %: С 79,96; Н 6,76.
 $C_{15}H_{16}O_2$. Вычислено, %: С 78,94; Н 5,61.

ИК-спектр содержит полосу поглощения 3400 cm^{-1} , характерную для OH-группы.

При подкислении щелочной вытяжки после омыления смеси бензоатов (III и IV) выделена бензойная кислота, т. пл. 119° (из воды). Найдено кислотное число 79,33; вычислено 81,88.

Полибензилиденовый спирт (VII). Полибензилиденбензоат (5 г, 0,023 моля), растворенный в 100 мл тетрагидрофурана, прибавляют при перемешивании к раствору литийалюминийгидрида (0,09 моля) в 34 мл тетрагидрофурана при 27—30° в течение 1 час.; затем выдерживают 4 час. при 60° [5]. Реакционную массу выливают в смесь льда и разбавленной соляной кислоты. Осадок отделяют, растворяют в метаноле и переосаждают водой; получено 2,46 г, выход 50%. Мол. вес 37 000 (осмометрически), т. пл. 127—137°.

Найдено, %: С 79,46; Н 7,37.
 C_8H_6O . Вычислено, %: С 79,30; Н 5,65.

Сопоставление ИК-спектров полимера (рис. 3, а) со спектром восстановленного полимера показывает наличие у последнего полосы поглощения 3400 cm^{-1} , характерной для OH-группы (рис. 3, б), что подтверждает предложенную структуру.

Реакция полиреакомбинации с бензиловым спиртом. После обработки бензилового спирта (10,8 г, 0,1 моля) перекисью трет. бутила (14,6 г, 0,1 моля) при 200° из реакционной массы при перегонке в вакууме (46—47°/3 мм) выделена смесь непрореагировавшего бензилового спирта (0,5 г, 0,05 моля) и бензальдегида. Бензальдегид (2 г, 0,2 моля) выделен из смеси в виде бисульфитного соединения. После разложения последнего получен 2,4-динитрофенилгидразон бензальдегида с т. пл. 235°; по литературным данным т. пл. 237° [7]. После бензилового спирта и бензальдегида перегонялся гидробензоин (1,94 г, 0,01 моля) при 177—180°/3 мм, т. пл. 122—124° (из спирта); по литературным данным т. пл. 122° [7].

Найдено, %: С 79,35; Н 5,73.
 $C_{14}H_{14}O_2$ (гидробензоин). Вычислено, %: С 78,47; Н 6,58.

Остаток после перегонки в вакууме (4,36 г) представлял собой желтое масло с мол. весом 253.

В другом опыте при обработке бензилового спирта (0,1 моля) перекисью трет.бутила (0,2 моля) реакционную смесь растворяли в бензоле и переосаждали метанолом. Получено 2,33 г полимера, т. пл. 134—143°, мол. вес 930.

Найдено, %: С 79,95; Н 4,86.
 $C_{14}H_{10}O_2$ (I). Вычислено, %: С 79,98; Н 4,79.

ИК-спектр последнего совпадает со спектром полибензилиденбензоата (I), полученного из бензилбензоата. При восстановлении этого полимера (2 г) литийалюминий-гидридом получен растворимый в спирте порошок (1,2 г, выход от теоретического 60%* с мол. весом 935 (эбулиоскопически), т. пл. 132—146°, ИК-спектр которого отвечает полибензилиденовому спирту (VII).

При обработке гидробензоина (0,05 моля) перекисью трет.бутила (0,1 моля) при 200° полимера получено не было, но перекристаллизацией реакционной массы из спирта был выделен бензил.

Найдено, %: С 79,63; Н 4,86.
 $C_{14}H_{10}O_2$. Вычислено, %: С 79,98; Н 4,79.

Полученный из бензила 2,4-динитрофенилгидразон имел т. пл. 187°, по литературным данным т. пл. 189° [7].

Найдено, %: N 14,97.
 $C_{26}H_{20}N_8O_8$. Вычислено, %: N 14,86.

Р е а к ц и я п о л и р е к о м б и н а ц и и б е н з а л д е г и д а . При обработке бензальдегида (10,6 г, 0,1 моля) перекисью трет.бутила (14,6 г, 0,1 моля) в тех же условиях получен димер дибензоат гидробензоина (1,1 г) и полимер (2,72 г) (мол. вес 800, т. пл. 162—175°), по анализу и ИК-спектру отвечающие полибензилиденбензоату (I). Дибензоат гидробензоина имел т. пл. 241°; по литературным данным т. пл. 243—244° [3]. Для димера $C_{28}H_{22}O_4$:

Найдено, %: С 79,94; Н 5,32.
Вычислено, %: С 79,6; Н 5,25.

Для полимера с элементарным звеном $C_{14}H_{10}O_2$ (I):

Найдено, %: С 78,73; Н 5,57.
Вычислено, %: С 79,98; Н 4,79.

При восстановлении литийалюминийгидридом полимера (2 г), полученного из бензальдегида, выделено 1,13 г (выход 57%) полимера с т. пл. 134—143°, растворимого в спирте, ИК-спектр которого совпадает со спектром полибензилиденового спирта (VII).

Выводы

1. Исследована реакция полирекомбинации бензилбензоата и определена зависимость выхода и молекулярного веса полибензилиденбензоата от молекулярного соотношения перекись: бензилбензоат.

2. Выделены и идентифицированы побочные продукты реакции: бензоат α -метилкарбинола и дибензоат α -метилгидробензоина.

3. Получен полибензилиденовый спирт и предложена схема превращений, протекающих при реакции полирекомбинации с бензилбензоатом, бензиловым спиртом и бензальдегидом.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР.

Поступила в редакцию
13 IX 1961

* Наряду с ним получено 0,57 г продукта, не растворимого в спирте с т. пл. 205—206°, в ИК-спектре которого также есть OH-группа.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, В. П. Алексеева, Докл. АН СССР, **132**, 360, 1960.
 2. В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова, Высокомолек. соед., **1**, 937, 1959.
 3. F. F. Rust, F. H. Seubold, W. E. Vougham, J. Amer. Chem. Soc., **70**, 3258, 1948.
 4. I. H. Brewster, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 4061, 1956.
 5. R. C. Schulz, P. Elzeg, Makromolek. Chem., **42**, 205, 1961.
 6. A. D. Gross, Introduction to practical infra — red spectroscopy, London, 1960
 7. E. H. Rodd. Chemistry of organic compounds, III b., 1162, 1959.
-

POLYBENZYLIDENE BENZOATE AND POLYBENZYLIDENE ALCOHOL

S. L. Sosin, V. V. Korshak

The polyrecombination of benzyl benzoate on treatment with tert.-butyl oxide at 200° has been investigated. It has been shown that besides chain growth with formation of a polymeric product (polybenzylidenebenzoate) the side reaction of cross recombination of radicals of the initial ester and of its dimer with methyl radicals occurs to some extent, α -methyl derivatives of benzyl benzoate and hydrobenzoin dibenzoate being formed. A hitherto undescribed polybenzylidenealcohol was obtained on reduction of polybenzylidenebenzoate with lithium aluminum anhydride. It was shown that this compound cannot be obtained from benzyl alcohol under the same conditions. A scheme has been proposed for the reaction between tert.-butyl peroxide and benzyl benzoate, benzyl alcohol and benzaldehyde.