

УДК 541.64+678.744

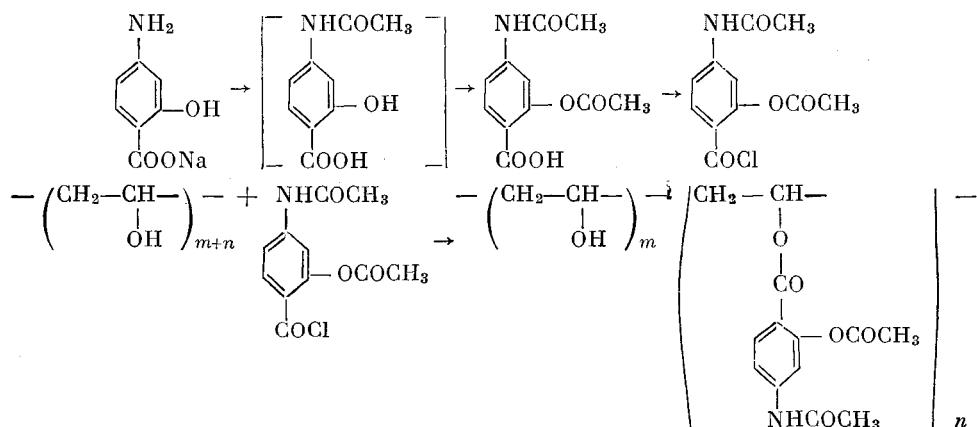
**О СИНТЕЗЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛОВОГО СПИРТА
С ЕГО ДИАЦЕТИЛ-*n*-АМИНОСАЛИЦИЛОВЫМ ЭФИРОМ**

Л. Б. Трухманова, С. Н. Ушаков, Т. М. Маркелова

В предыдущем сообщении [1] описано получение сополимеров винилового спирта с его *n*-аминосалициловым эфиром. В данном сообщении приведены результаты исследований по разработке методики этерификации поливинилового спирта хлорангидридом диацетил-*n*-аминосалициловой кислоты, приводящей к получению водорастворимого сополимера винилового спирта и его диацетил-*n*-аминосалицилового эфира.

Этерификация поливинилового спирта (ПВС) хлорангидридом диацетил-*n*-аминосалициловой кислоты (ХДАК) осуществлялась нами тремя методами. 1) Этерификацией на границе раздела фаз. Метод поликонденсации на границе раздела фаз, основанный на классической реакции Шоттен — Баумана, нашел за последние годы широкое применение при синтезе высокомолекулярных соединений [2]. Роговин и сотр. [3, 4] успешно применили этот метод при проведении этерификации целлюлозы хлорангидридами ряда кислот. Нами этот метод был применен для этерификации ПВС. 2) Этерификацией ПВС хлорангидридами кислот в среде пиридинина [5, 6] по обычно применяемой методике. 3) Этерификацией в растворе в диметилформамиде. Этот метод, примененный ранее [4, 7] для этерификации целлюлозы, оказался наиболее выгодным и при получении *n*-аминосалициловых эфиров ПВС [1]. Поэтому мы сочли целесообразным испробовать его для проведения этерификации ПВС хлорангидридом диацетил-*n*-аминосалициловой кислоты.

Синтез сополимеров винилового спирта с его диацетил-*n*-аминосалициловым эфиrom осуществляли по схеме:



Исходным сырьем являлась натриевая соль ПАСК в виде дигидрата. Из нее ацетилированием уксусным агидридом (при нагревании в присутствии H_2SO_4) и последующей обработкой получали диацетил-*n*-аминосалициловую кислоту с т. пл. 182—184°. Вместо проведения двух отдельных операций с получением сначала *n*-ацетаминосалициловой кислоты [8—10], мы совместили две операции в одну, что упростило синтез.

Получение хлорангидрида диацетил-*n*-аминосалициловой кислоты (ХДАК). Предложенная в литературе методика синтеза ХДАК [9—11] была видоизменена. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 32,5 г (0,1365 моля) диацетил-*n*-аминосалициловой кислоты, 14,8 мл (24,5 г; 0,205 моля) хлористого тионила и 75 мл сухого бензола. Реакцию проводили при перемешивании и при нагревании до 42° в течение 9 час. Затем в вакууме отгоняли непрореагировавшие хлористый тионил и бензол. В колбе оставался желто-серый порошок с сильным запахом $SOCl_2$. Для лучшей отмычки от хлористого тионила в колбу приливали 60 мл бензола, а затем его отгоняли в вакууме при нагревании до 35°. Этую операцию повторяли 5 раз. Затем хлорангидрид промывали сухим петролейным эфиром и сушили в вакууме над смесью P_2O_5 -парафин. Было получено 25 г (71,5% от теоретич.) ХДАК с т. пл. 130—136°.

Найдено, %: N 6,0; Cl 12,5; 12,8.
 $C_{11}H_{10}NO_4Cl$. Вычислено, %: N 5,5; Cl 13,9.

(В ряде опытов содержание хлора было занижено.)

Получение сополимеров винилового спирта с его диацетил-*n*-аминосалициловым эфиром *. Этерификация на границе раздела фаз. К водному раствору ПВС и щелочи добавляли при перемешивании раствор ХДАК в смеси ацетона и этил-ацетата (1 : 1 или 1,7 : 1). Реакция осуществлялась в течение 2—2,5 час. при 20 и 40°. Концентрации: [ПВС] ≈ 0,5 моль/л, [NaOH] ≈ 1 моль/л, [ХДАК] ≈ 0,12—0,13 моль/л.

Условия синтеза приведены в табл. 1.

Таблица 1

Взаимодействие ПВС и ХДАК на поверхности раздела фаз

| Исходное молярное соотношение | | | Температура, °C | Продолжительность, часы | Обработка | Содержание, % | | | Содержание эфирных звеньев | | Содержание ПАСК, % |
|-------------------------------|-------------|--------------|-----------------|-------------------------|--|---------------|---------------|-------------|----------------------------|-----------|--------------------|
| ПВС ХДАК | NaOH ПВС | NaOH ХДАК | | | | Cl | N | зола | вес. % | мол. % | |
| 2,17 1 | 2 1 | 4,35 1 | 20 | 2,5 | После пересаждения ацетоном | Нет | 0,47 | Нет | 9,4 | 1,7 | 5,45 |
| 2,05 1 | 2 1 | 4,1 1 | | | После пересаждения ацетоном После диагностики | 0,63 Нет | Следы 0,74 | 20,6 Нет | — 14,0 | — 2,65 | — 13 |
| После диагностики | | | | | | | | | | | |

Синтезированный поливиниловый эфир осаждали из водного слоя метанолом и переосаждали. Полученные продукты обычно сильно загрязнены избытком едкого натра и образующегося при реакции хлористого натрия. Поэтому продукт реакции нужно подвергать длительному дialisу, что влечет за собой значительные потери. Содержание эфирных звеньев в очищенных образцах составляло ~2 мол. % (10 вес. %).

Этерификация в среде пиридинина. Навеску ПВС после выдерживания в пиридине при 35—40° в течение 10—15 час. заливали свежим пиридином **, затем туда же загружали раствор ХДАК в пиридине и реакцию проводили при перемешивании и нагревании до 100° в течение 3—5 час. Исходное соотношение пиридин : ПВС = 14 : 1—17 : 1. Продукт реакции после переосаждения из воды метанолом (или ацетоном, в случае большего содержания эфирных звеньев) экстрагировали пиридином и эфиром, после чего тщательно промывали эфиром и сушили.

Были получены водорастворимые сополимеры винилового спирта с его диацетил-*n*-аминосалициловым эфиром, с содержанием эфирных звеньев 2—8 мол. % (15—35 вес. %), что отвечает содержанию ПАСК 8—30%.

* Использовали ПВС с вязкостью 8—9 спуз (исходного поливинилацетата).

** Для работы использовали пиридин, высущенный над KOH и свежеперегнанный.

Результаты опытов приведены в табл. 2. Из таблицы видно что: 1) оптимальное молярное соотношение ХДАК : ПВС составляет от 8 : 100 до 12 : 100; при этом получаются водорастворимые продукты с содержанием эфирных звеньев 15—23 вес.% (2,7—4 мол.%); 2) изменение молярного соотношения ХДАК : ПВС в исходной смеси от 10 : 100 до 20 : 100 не способствует увеличению содержания эфирных звеньев в продукте реакции. При дальнейшем повышении содержания хлорангидрида вплоть до соотношения ХДАК : ПВС = 35 : 100 содержание эфирных звеньев увеличивается, но при этом происходит ухудшение или полная потеря растворимости в воде; 3) понижение температуры реакции со 100 до 65° при прочих равных условиях снижает содержание эфирных звеньев в получаемых продуктах.

Таблица 2

Этерификация ПВС в среде пиридина

| Количество молей ХДАК на 100 молей ПВС | Температура, °C | Продолжительность, часы | Содержание, % | | Содержание эфирных звеньев | | Содержание ПЛАСК, % |
|--|-----------------|-------------------------|---------------|------|----------------------------|--------|---------------------|
| | | | Cl | N | вес. % | мол. % | |
| 8,8 | 100 | 3 | Нет | 1,2 | 22,7 | 4,7 | 20,5 |
| 8,8 | 100 | 3 | » | 0,77 | 14,5 | 2,75 | 13,1 |
| 10,0 | 100 | 3 | » | 1,0 | 18,8 | 3,9 | 17,0 |
| 15,0 | 100 | 3 | » | 0,93 | 17,45 | 3,4 | 15,7 |
| 20,0 | 100 | 3 | » | 0,93 | 17,45 | 3,4 | 15,7 |
| 35,9 | 100 | 3 | » | 1,84 | 34,7 | 8,2 | 31,3* |
| 35,9 | 100 | 3 | » | 1,97 | 37,1 | 9,0 | 33,5* |
| 35,9 | 100 | —5 | — | — | — | — | ** |
| 13,3 | 65 | 3 | » | 0,48 | 9,0 | 1,9 | 8,1* |
| 13,3 | —5 | 5 | » | 0,48 | 9,0 | 1,9 | 8,1 |
| 13,3 | 100 | 5 | » | 1,0 | 18,8 | 3,9 | 17,0 |

* Плохо растворимы в воде.

** Не растворим в воде.

Синтез в растворе в диметилформамиде. Навеску ПВС растворяли в диметилформамиде при перемешивании и при нагревании до 120°, затем добавляли ХДАК и реакцию проводили при 100° в течение 3—5 час. Исходное соотношение ХДАК : ПВС = 8 : 100—20 : 100. Продукт реакции осаждали ацетоном или метанолом. Полученные продукты очень плохо растворялись в воде, но растворялись в пиридине; поэтому очистка их, заключавшаяся в многократном переосаждении из пиридинового или диметилформамидного раствора метанолом, была крайне неэффективной и в то же время существенно снижала выход продукта. Как правило, полученные этим методом сополимеры, хотя и были обогащены эфирными звеньями, по сравнению с сополимерами, получаемыми двумя предыдущими методами, но они были плохо растворимы в воде и содержали небольшое количество трудно отмываемого иона хлора.

Выводы

1. Разработаны условия получения нового водорастворимого производного поливинилового спирта — сополимера винилового спирта с его диацетил-*n*-аминосалициловым эфиром, содержащего до 15—23 вес.% (2,7—4 мол.%) эфирных звеньев, этерификацией поливинилового спирта хлорангидридом диацетил-*n*-аминосалициловой кислоты в пиридине при 100°.

2. Разработана методика синтеза хлорангидрида диацетил-*n*-аминосалициловой кислоты в бензоле.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
20 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

- С. Н. Ушаков, Л. Б. Трухманова, Э. В. Дроздова, Т. М. Маркелова, Докл. АН СССР, 141, 1117, 1961.
- E. L. Wittbecker, P. W. Morgan, J. Polymer Sci., 40, 289, 1959; P. W. Morgan, S. L. Kpolek, J. Polymer Sci., 40, 299, 1959.
- Сунь Тун, Чжан Вей-чан, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 3, 382, 1961.
- Сунь Тун, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 4, 714, 1962.

5. H. Staudinger, K. Frey, W. Starek, Ber., 60, 1792, 1927.
 6. С. Н. Ушаков, Р. К. Гавурина, П. А. Медведева, Ж. прикл. химии, 21, 4118, 1948.
 7. Сунь Тун, В. А. Деревицкая, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 2, 785, 1960.
 8. W. Hückel, K. Janeska, Arch. Pharmazie, 289, 341, 1951.
 9. S. Maruyama, H. Imamura, J. Amer. Chem. Soc., 74, 2589, 1952.
 10. S. Maruyama, H. Imamura, Japan, 4167, 14.X.1952, Chem. Abstrs, 48, 5221, 1954.
 11. K. A. Jensen, G. Block, Acta chem. scand., 6, 476, 1952.
-

SYNTHESIS OF WATER—SOLUBLE COPOLYMERS OF VINYL ALCOHOL AND ITS DIACETYL-*p*-AMINOSALICYLIC ESTER

L. B. Trukhmanova, S. N. Ushakov, T. M. Markelova

Summary

The synthesis of a copolymer of vinyl alcohol and its ester with diacetyl-*p*-aminosalicylic acid by esterification of polyvinylalcohol and diacetyl-*p*-aminosalicylyl chloride in pyridine solution and at the interfacial boundary has been described. The first method afforded water-soluble products containing ester units up to 15–23% by weight (2,7–4 mole%). Further increase in ester unit content is accompanied by loss of solubility. A method for the synthesis of diacetyl-*p*-aminosalicylyl chloride in benzene solution has been developed.