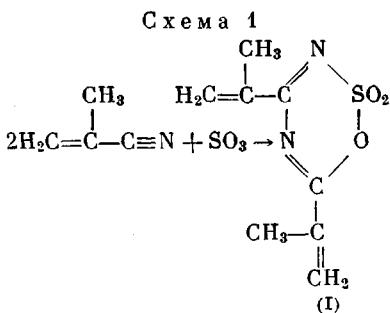


СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОНИТРИЛА С СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ

E. H. Зильберман, Е. А. Сивенков, А. А. Мичурин

Некоторые нитрилы с серным ангидридом образуют гетероциклические соединения — 4,6-дизамещенные 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксиды [1—3]. Известно также, что SO_3 реагирует с олефинами с образованием β -сультонов, которые с теми же олефинами иногда дают более устойчивые δ -сультоны [4]. Так как двойная связь и $\text{C}\equiv\text{N}$ -группа непредельных нитрилов способны вступать в реакцию с SO_3 , можно было ожидать, что при взаимодействии метакрилонитрила с SO_3 удастся получить полициклические сополимеры. Проведенное нами исследование подтвердило это предположение.

Реакцию проводили в среде жидкого сернистого ангидрида при -20° в избытке метакрилонитрила. Наряду с полимерным соединением (A) был получен 4,6-диизопропенил-1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксид (I), строение которого было доказано на основании данных химического анализа и подтверждено спектральным анализом.

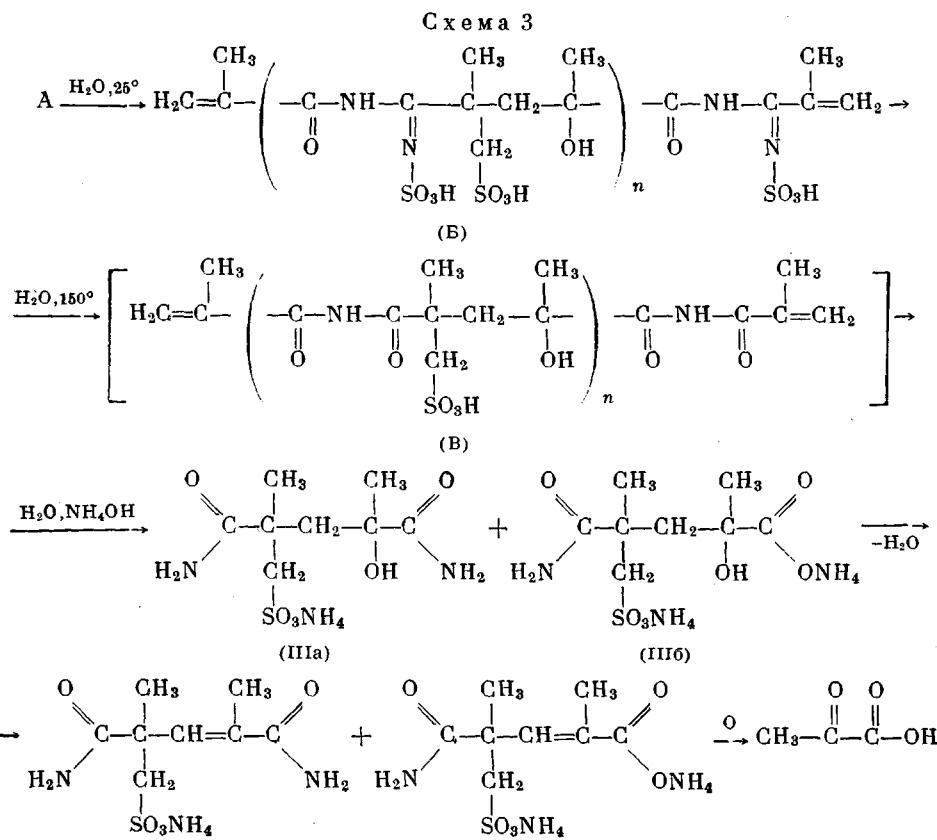
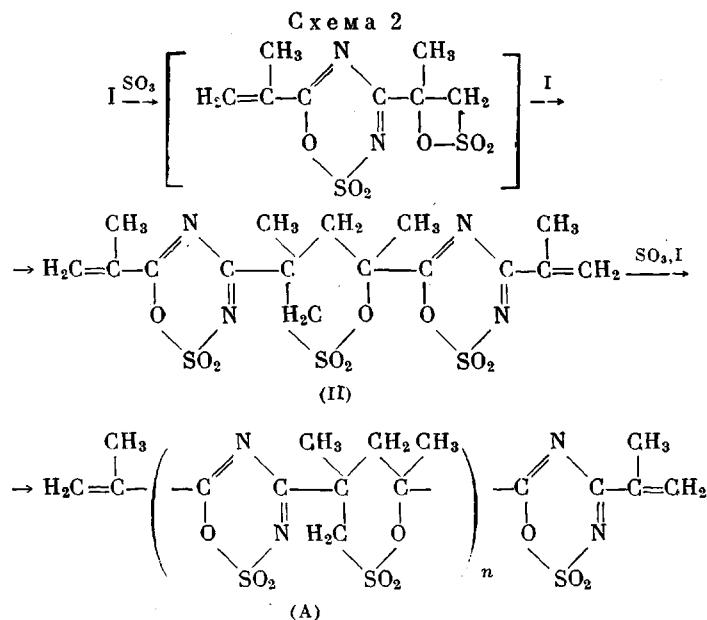


В его ИК-спектре были найдены частоты 1630, 1410, 1175 и 660 cm^{-1} , которые можно отнести соответственно к валентным колебаниям групп $\text{C}=\text{N}$, SO_2 и $\text{S}-\text{O}$. Выход соединения I и полимера A зависит от соотношения взятых для реакции компонентов. Так, при мольном соотношении нитрил : $\text{SO}_3 = 5 : 1$ выход I составлял 50—60%, а полимера A — 50—40%, в то время как при соотношении 4 : 3 практически получен только полимер. Если нитрил и SO_3 , взятые в соотношении 5 : 1, выдерживали в течение 1 часа, то образование полимера не наблюдалось, в то время как выход I достигал 22%. При продолжительности реакции 5 час. из тех же соединений и в тех же условиях получили 52% полимера и 47% I. Кроме того, из I и SO_3 , взятых в мольном соотношении 2 : 1, в среде SO_2 при -20°C с выходом 84% получен полимер A. Следовательно, получению полимера предшествует образование соединения I, а полимер является продуктом взаимодействия I и SO_3 .

Мы предположили, что по двойной углерод-углеродной связи первоначально образующегося соединения I присоединяется SO_3 с образованием β -сультона, который реагирует с $\text{C}=\text{C}$ -связью следующей молекулы продукта I, образуя δ -сультон(II). Так как в молекуле I имеются две $\text{C}=\text{C}$ -связи, то присоединение SO_3 возможно по обеим из них, и в избытке соединения I идет рост цепи, в результате чего образуется сополимер А с чередующимися 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксидными и 2,4-диметил-1,4-бутансультоновыми циклами (схема 2).

Для установления строения полимера А проводили его кислотный гидролиз и идентификацию полученных продуктов. При растворении полимера в воде (25°) происходило раскрытие циклов с образованием полимера Б. Об этом свидетельствовали эквивалент нейтрализации (172) и отсутствие

аммонийного азота и серной кислоты в продуктах реакции. При 150° за 2 часа из 20%-ного раствора полимера в воде выделилось в виде ионов аммония 50% азота и в виде ионов SO_4^{2-} около 57% серы. Кислотный гидролиз, по-видимому, идет через образование полимера В с получением диамида (IIIa) иmonoамида (IIIб), смесь которых была выделена из реакционной массы.



Химический анализ смеси соединений IIIа и IIIб соответствовал приведенным в схеме (3) формулам. Пик 1606 см^{-1} на ИК-спектре смеси обусловлен COO^- -группой; частоты 1398 и 1198 см^{-1} можно отнести к колебаниям SO_3NH_4^+ -группы. При окислении перманганатом калия [5] продуктов дегидратации соединений IIIа и IIIб получена пирориградная кислота (определенна по методике [6]), что согласуется с приведенной схемой 3. Наличие в IIIа и IIIб OH -групп доказали с помощью реакции с уксусным ангидрилом. Продукт дегидратации смеси IIIа и IIIб, полученный по методике [7], имел бромное число 51,4 (вычислено 52,8).

Анализ полимера А на наличие двойных связей, легко гидролизуемых групп и данные элементарного анализа показывают, что он имел молекулярный вес 1000—1200.

Экспериментальная часть

Метакрилонитрил имел т. кип. 90—91°, n_D^{24} 1,3983; жидкий серный ангидрид — т. кип. 44—45°.

4,6-Дизопропенил-1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксид (I) и полимер А, 2,44 г SO_3 пропускали 2 часа с током 5—10-кратного количества SO_2 через раствор 10,2 г метакрилонитрила в 10 мл SO_2 при —20°. Смесь выдерживали 3 часа при —20°, после чего летучую часть отгоняли в вакууме над P_2O_5 . Остаток (5,68 г) обрабатывали сухим холодным CCl_4 . Нерастворимый в CCl_4 продукт высушивали в вакууме над P_2O_5 и получали 2,95 г (52%) полимера А. Из фильтрата после отгонки CCl_4 получали 2,69 г (47%) соединения I, т. пл. 87—89° (из *n*-гексана). Найдено, %: С 44,74; Н 4,75; Н 13,25; S 15,05; M (в бензоле) 217; бромное число 152,6. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$. Вычислено, %: С 44,79; Н 4,70; Н 13,07; S 14,96; M 214; бромное число 149,5.

Полимер А — желтый порошок, растворимый в воде, спирте, диметилсульфоксиде. Так как полимер легко гидролизуется даже на воздухе, то расчеты бромного числа, эквивалента нейтрализации и элементарного состава приводили для полимера Б. Найдено, %: С 31,63; Н 4,71; Н 9,15; S 17,39; эквивалент нейтрализации 171,7; бромное число 27,3. $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_{28}\text{N}_8\text{S}_7$. Вычислено, %: С 31,42; Н 4,45; Н 9,14; S 18,35; эквивалент нейтрализации 174,7; бромное число 26,2.

Водный раствор полимера после гидролиза при 150° нейтрализовали аммиачной водой, воду отгоняли, твердый остаток обрабатывали метанолом и отделяли сернокислый аммоний. Из раствора в метаноле эфирем высаждали 94,5% смеси IIIа и IIIб. Найдено, %: С 33,22; Н 7,07; Н (общий) 14,85; S 10,71; бромное число 0. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ (IIIа). Вычислено, %: С 33,67; Н 6,65; Н (общий) 14,73; S 11,23; бромное число 0. Аммонийного азота найдено 7,7% при содержании 4,9% в IIIа и 9,5% в IIIб.

Выходы

Осуществлена сополимеризация метакрилонитрила с серным ангидрилом в среде сернистого ангидрида. Вначале метакрилонитрил с серным ангидрилом образует 4,6-дизопропенил-1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксид. Это соединение, взаимодействуя далее с SO_3 , дает сополимер, который, по-видимому, состоит из чередующихся 1,2,3,5-оксатиадиазин-2,2-диоксидных и 2,4-диметил-1,4-бутансульфоновых циклов.

Горьковский политехнический институт
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
9 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Ейтнер, *Ber.*, **25**, 461, 1892; **26**, 2833, 1893.
2. Е. Н. Зильберман, А. А. Мичурин, Э. Г. Померанцева, *Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технологии*, **10**, 653, 1967.
3. D. Martin, A. Weise, *Chem. Ber.*, **100**, 3736, 1967.
4. F. G. Bordwell, F. B. Colton, M. Kieff, *J. Amer. Chem. Soc.*, **76**, 3950, 1954.
5. А. П. Терентьев, А. В. Домбровский, Р. А. Грачева, *Ж. общ. химии*, **23**, 1138, 1953.
6. А. Я. Рево, *Качественные микрохимические реакции органической химии*, изд-во «Высшая школа», 1965, стр. 74.
7. Н. М. Маленок, И. В. Сологуб, *Ж. общ. химии*, **23**, 1129, 1953.