

4. E. J. Vandenberg, Англ. пат. 898306, 1962; Chem. Abstrs, 58, 11489b, 1963.
 5. J. M. Baggett, M. E. Pruitt, Пат. США 2871219, 1954; Chem. Abstrs, 53, 8708c, 1959.
 6. D. G. Stewart, E. T. Borrows, Англ. пат. 793065, 1958; Chem. Abstrs, 52, 19255h, 1958.

УДК 541.64:542.952/954

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ α - И β -ЗАМЕЩЕННЫХ ВИНИЛБЕНЗИЛОВЫХ ЭФИРОВ

В. Б. Лущик, С. С. Скороходов

К настоящему времени класс полимеров простых виниловых эфиров обогатился новыми представителями благодаря успешному введению в катионную полимеризацию алкениловых [1] и β -хлорвиниловых эфиров [2]. Перспективы получения полимеров из мономеров этого типа, имеющих симметрично дизамещенную двойную связь, определяются в значительной степени ролью стерических препятствий, создаваемых заместителями. До сих пор не были известны случаи полимеризации мономеров этого типа с длиной алкооксильного радикала больше, чем $-\text{OC}_4$. Цель настоящей работы — полимеризация ряда мономеров общей

Полимеризация непредельных бензиловых эфиров типа $\text{XCH}=\text{CY}-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
 (Растворитель — толуол; -78° ; в опытах 1—4 и 8—9 катализатор $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,
 в опытах 5—7 раствор I_2 в эфире)

Опыт, №	Х	Y	Концентрация, моль/л		[K] [M]	Время, сутки	Выход, %	[η] *
			мономер [M]	катализатор [K]				
1	CH_3	H	1,5	0,05	0,03	5	23	0,40
2	CH_3	H	1,5	0,10	0,06	5	75	0,21
3	CH_3	H	1,5	0,20	0,12	5	75	0,16
4	CH_3	H	3,0	0,20	0,07	5	88	0,33
5	H	CH_3	2,0	0,004	0,002	7	80	0,20
6	H	CH_3	1,0	0,002	0,002	7	37	0,33
7	H	CH_3	1,68	0,002	0,001	7	56	0,27
8	Cl	H	2,00	0,17	0,08	4	93	0,04
9	Cl	H	2,00	0,08	0,04	11	60	0,05

* $[\eta]$ для образцов 1—7 определена в толуоле при 20° ; для образцов 8, 9 — в хлороформе

формулы $\text{XCH}=\text{CY}-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, где $\text{X}=\text{CH}_3$ и $\text{Y}=\text{H}$ (I); $\text{X}=\text{Cl}$ и $\text{Y}=\text{H}$ (II); $\text{X}=\text{H}$ и $\text{Y}=\text{CH}_3$ (III). Бензильный радикал в качестве заместителя у кислорода был избран также потому, что возможность использования известной из литературы реакции дебензилирования поливинилбензилового эфира [3] открывает путь к новым гидроксилсодержащим полимерам. С этой точки зрения могли быть использованы и другие блокирующие группы: трет.бутильная [4] или trimetilсилильная [5], однако их большой объем создал бы, по-видимому, слишком большие стерические препятствия при полимеризации. Этот довод подтверждается данными о попытках полимеризации пропенилтрет.бутилового эфира [1].

Синтез и полимеризация пропенилбензилового (ПБЭ) и β -хлорвинилбензилового (ХВБЭ) эфиров не описаны, а лишь упоминаются в патентной литературе [6]. Пропениловые эфиры обычно синтезируют путем катализитического расщепления ацеталей [1]. Однако при получении ПБЭ

этим методом образуется трудноразделяемая смесь близкокипящих продуктов. Для синтеза ПБЭ мы применили дегидрохлорирование α -хлорпропилбензилового эфира, полученного по реакции Клагеса [7] из пропионового альдегида и бензилового спирта. Эта методика оказалась применимой и для синтеза винилбензилового эфира. ХВБЭ получали при дегидрохлорировании α,β -дихлорэтилбензилового эфира. Синтез изопропенилбензилового эфира (*изо*-ПБЭ) описан в литературе [8].

Для полимеризации ПБЭ, ХВБЭ и *изо*-ПБЭ мы использовали методику, применявшуюся ранее для пропениловых [1], β -хлорвиниловых [2] и изопрениловых [9] эфиров. Предварительные данные о полимеризации ПБЭ, ХВБЭ и *изо*-ПБЭ приведены в таблице. Полимеризация во всех случаях идет очень медленно.

Полученные полимеры ППБЭ, ПХВБЭ, *изо*-ППБЭ представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, эфире, тетрагидрофуране и нерастворимые в спиртах, воде и предельных углеводородах. Структура полимеров подтверждена данными элементарного анализа, ИК- и ПМР-спектрами.

ППБЭ и ПХВБЭ стабильны при комнатной температуре. *Изо*-ППБЭ при длительном хранении разлагается с выделением бензальдегида. Несмотря на недостаточную чистоту мономеров (98—99%), связанную с трудностью их очистки, величина $[\eta]$ ПНБЭ и *изо*-ППБЭ была обычной для такого типа полимеров [1, 9].

Экспериментальная часть *

Чистота мономеров и их изомерный состав определены газохроматографическим методом (хроматограф «Хром-2», адсорбент — трицианатоксипропан, 5% на ТНД-ТМ-С, 145°). ПМР-спектры снимали на спектрометре JNM (Япония) при частоте 40 Мгц.

Пропенилбензиловый эфир (I). Через смесь 80 г (1,38 M) пропионового альдегида, 140 г (1,4 M) бензилового спирта (II) и 40 мл CH_2Cl_2 в безводных условиях пропускали интенсивный ток HCl, поддерживая температуру не выше —30°. Через 3,5 часа органический слой сливали, отделяя выделившуюся во время реакции воду, и при 0° отгоняли избыток HCl и CH_2Cl_2 . Прозрачный, бесцветный остаток (238 г) представлял собой α -хлорпропилбензиловый эфир (выход 94%), который без дополнительной очистки сразу же смешивали с небольшим избытком диэтиланилина (198 г) (III) и нагревали 6 час. при 60°. После отделения выпавших кристаллов хлоргидрата диэтиланилина фильтрат разгоняли в вакууме. Основную фракцию (53—57°/0,5 мм) перегоняли над металлическим натрием и затем над NaBH_4 (около 1 вес. %). Получено 87 г I (выход 43%); n_D^{20} 1,5148, d_4^{20} 0,9730.

Найдено, %: С 80,72; 80,89; Н 8,36; 8,16. MR_D 45,90; $C_{10}\text{H}_{12}\text{O}$. Вычислено, %: С 81,04; Н 8,16; MR_D 45,92.

I представляет собой смесь изомеров с содержанием *цикло*-изомера 90%. Содержание примесей менее 1%.

Винилбензиловый эфир (IV). Через смесь 60 г (1,35 M) уксусного альдегида, 140 г (1,4 M) II и 40 мл CH_2Cl_2 при —30° в течение 4,5 часа пропускали интенсивный ток HCl. Из органического слоя в вакууме при 0° отгоняли избыток HCl и CH_2Cl_2 . Бесцветный остаток (232 г) сразу же смешивали с 195 г III и нагревали 6 час. при 40°. Фильтрат после отделения кристаллов разгоняли в вакууме. Выход IV 55% (100 г). IV трижды перегоняли над металлическим натрием (80°/20 мм) и затем над NaBH_4 ; n_D^{20} 1,5180; d_4^{20} 0,9710 (по литературным данным: n_D^{20} 1,5185; d_4^{20} 0,9711 [10]).

β -Хлорвинилбензиловый эфир (V). $\alpha\beta$ -Дихлорэтилбензиловый эфир (VI) синтезировали хлорированием 50 г свежеперегнанного IV по известной методике [11]. Полученный VI (69 г, n_D^{20} 1,5311) без дополнительной очистки смешивали с 75 мл (0,51 M) III и нагревали 36 час. при 80°. Кристаллическую массу обрабатывали раствором 30 мл конц. HCl в ледяной воде. V экстрагировали эфиром, сушили вытяжку над безводным Na_2SO_4 , эфир отгоняли. Остаток 53,5 г (выход 85%) трижды перегоняли в вакууме, отбирая фракцию при 62°/0,2 мм, выдерживали 1 сутки над натрием при комнатной температуре и еще раз перегоняли над NaBH_4 (49°/0,05 мм); n_D^{20} 1,5379; d_4^{20} 0,9460.

Найдено, %: С 62,98; 62,76; Н 5,54; 5,56; Cl 21,51; 21,58. $C_8\text{H}_9\text{OCl}$. Вычислено, %: С 64,09; Н 5,38; Cl 21,05.

Мономер содержит не более 2% примесей (III и VI) и представляет собой *цикло*-изомер V. Более низкокипящий *транс*-изомер отгоняется вместе с II в низкокипящих фракциях.

* В экспериментальной части принимала участие Ф. П. Вахновецкая.

Изопропенилбензиловый эфир (VII) синтезировали по известной методике [8], выдерживали над металлическим натрием при комнатной температуре и перегоняли над NaBH_4 (около 1 вес.%). Содержание примесей не более 2%. Структура мономеров подтверждена ИК-спектрами. Непосредственно перед полимеризацией мономеры I и VII перегоняли над натрием, а мономер V — над NaBH_4 .

Растворители очищали обычными методами [12], перед полимеризацией перегоняли над натрием в атмосфере сухого аргона.

Полимеризацию проводили в атмосфере сухого аргона с применением шприцевой техники. Порядок загрузки реагентов в ампулу: мономер, растворитель и после охлаждения до -78° раствор катализатора. Полимеры выделяли осаждением в метанол и чистили переосаждением из хлороформа в метанол.

Температура плавления ППБЭ — 68° ; изо-ППБЭ — $88-91^\circ$; ПХВБЭ — $79-84^\circ$. В ЯМР-спектрах полимеров имеются сигналы: в ППБЭ — $9,0-9,1\tau(\text{CH}_3)$, $8,3\tau$ и $6,6\tau$ ($-\text{CH}-$), $5,56\tau$ ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) и $2,75\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$; в ПХВБЭ — $2,75\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$ и $4,8-6,3\tau$ ($-\text{O}-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}-$); в изо-ППБЭ — $8,68\tau(\text{CH}_3)$, $8,15\tau(-\text{CH}_2-)$, $5,65\tau(-\text{O}-\text{CH}_2-)$ и $2,75\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Выводы

Синтезированы и охарактеризованы новые мономеры: пропенилбензиловый и β -хлорвинилбензиловый эфиры. Показано, что эти мономеры и изопропенилбензиловый эфир, несмотря на стерически объемный О-бензильный заместитель, могут быть заполимеризованы по катионному механизму.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Higashimura, S. Kosudo, R. Ohsumi, A. Mizote, S. Okamura, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2511, 1968.
2. G. Natta, M. Peraldo, M. Farina, G. Bressan, Makromolek. Chem., 55, 139, 1962.
3. H. Yuki, K. Hatad, K. Ota, Y. Kinoshita, S. Murahashi, K. Ono, Y. Ito, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1515, 1969.
4. S. Okamura, I. Kodama, I. Higashimura, Makromolek. Chem., 53, 180, 1962.
5. S. Murahashi, S. Nozakura, M. Suni, Polymer Letters, 3, 245, 1965.
6. G. Natta, M. Farina, G. Bressan, Югославский пат. 24071, 1963.
7. F. Klages, E. Mühlbauer, Chem. Ber., 95, 1818, 1959.
8. W. Autenrieth, Chem. Ber., 29, 1639, 1896.
9. K. Matsuzaki, M. Hamada, K. Arita, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1233, 1967.
10. М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1952, 471.
11. J. N. Soker, J. Amer. Chem. Soc., 77, 5542, 1955.
12. А. Вайсбергер, Э. Прокшаузэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

УДК 541.64:547.398.1

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТРИМЕТАКРИЛАМИДА

Г. Д. Рудковская, Д. Л. Чиженко, И. Н. Осипова

Обычно N-замещенные диметакриламиды (DMA), полимеризуясь в присутствии перекисных инициаторов, образуют полимеры с пятичленными циклами в цепи. Лишь незамещенный DMA образует преимущественно шестичленные циклы. Эти циклы характеризуются различным положением полос поглощения карбонильных групп. Для поли-DMA, содержащих пятичленные циклы, характерны ИК-спектры, имеющие максимумы поглощения при 1700 и 1775 см^{-1} , а в случае наличия шестичленных циклов — при 1685 и 1740 см^{-1} [1, 2]. Позднее эти выводы были подтверждены в [3] при изучении количественного соотношения пяти- и шестичленных циклов в поли-DMA методом ЯМР.