

что очень многие жидкости, обладающие δ_1 , равными δ_2 полимеров, вообще их не растворяют. В качестве примера можно привести циклогексанол или *n*-пропанол, δ_1 которых равно, примерно, 11,3, т. е. равно величине δ_2 ПИ. Однако в этих жидкостях, как и во многих других, ПИ не растворяется. Таких примеров можно привести очень много.

В заключение следует отметить отсутствие корреляции между значениями A_2 и характеристической вязкостью $[\eta]$. Из таблицы очень четко видно, что при одних и тех же значениях $[\eta]$ величины A_2 могут сильно отличаться. Отсюда следует, что параметр $[\eta]$ не может характеризовать качество растворителя по отношению к ароматическим полимерам.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Виноградова, Я. С. Выгодский, Успехи химии, 42, 1225, 1973.
2. С. Н. Салазкин, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Л. А. Беридзе, Деп. ВИНТИ, № 698-75, 1975.
3. J. L. Cardon, In Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N. Y., 1965, p. 853.
4. А. А. Аскадский, Л. К. Колмакова, А. А. Тагер, Г. Л. Слонимский, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A19, 1004, 1977.
5. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякина, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., B18, 569, 1976.
6. В. М. Андреева, А. А. Тагер, И. С. Фоминых, О. Л. Замораева, Высокомолек. соед., A18, 286, 1976.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
8. Краткая химическая энциклопедия, «Советская энциклопедия», 1961.
9. S. A. Pavlova, C. K. Menshon, J. Polymer Sci., C 39, 113, 1972; В. М. Меньшов, В. В. Коршак, Г. И. Тимофеева, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A14, 1766, 1972.
10. С. А. Павлова, Г. И. Тимофеева, В. В. Коршак, Я. С. Выгодский, С. В. Виноградова, Н. А. Чурочкина, Высокомолек. соед., A15, 2650, 1973.
11. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
12. W. Woll, Kolloid. Chem. Beih., 49, 1, 1939.
13. B. J. Lirova, A. A. Tager, L. J. Lazareva, S. N. Salaskin, Ya. S. Vygodskii, Polymer, 16, 805, 1975.
14. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, «Мир», 1974.

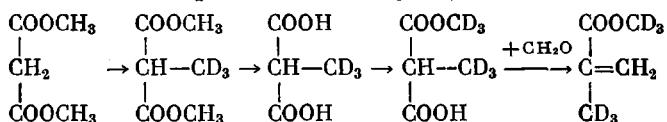
УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ ДЕЙТЕРИРОВАННОГО МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

$$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CD}_3)\text{COOC}\text{D}_3$$

Михайлов М. Х., Дириков С. К., Георгиева П. П.

В настоящем сообщении описан метод получения дейтерированного метилметакрилата $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CD}_3)\text{COOC}\text{D}_3$, сведения о котором в литературе отсутствуют. Синтез был проведен по следующей схеме:



Диметиловый эфир метил- D_3 -малоновой кислоты синтезировали с выходом 81,5% из малонового эфира и метил- D_3 -бромида методом, описанным в предыдущей нашей работе [1].

Метил-D₃-малоновую кислоту получали гидролизом диметилового эфира. В круглодонной колбе емкостью 1 л, снабженной обратным ходильником, кипятили 4 часа смесь 1 моля диметилового эфира метил-D₃-малоновой кислоты, 3,5 молей KOH, 250 мл воды и 500 мл этилового спирта. После окончания реакции отгоняли при пониженном давлении основную массу спирта. Остаток (калиевая соль) растворяли в минимальном количестве воды и при интенсивном охлаждении льдом подкисляли конц. HCl до pH 1. Экстрагировали эфиром в церколяторе в течение 25 час., экстракт промывали 25 мл насыщенного раствора NaCl и сушили MgSO₄. Остающуюся после упаривания эфира метил-D₃-малоновую кислоту перекристаллизовывали из смеси эфира и бензола (1:2). Выход кислоты 113 г (93%), т. пл. 126–130°.

Монометиловый-D₃ эфир метил-D₃-малоновой кислоты получали из 60,5 г (0,5 моля) метил-D₃-малоновой кислоты, 18 г (0,5 моля) дейтерированного метанола-D₄ (Isocommerz, ГДР, 99,1% D) и 1,15 г конц. H₂SO₄. Реакцию проводили в ампуле при 80° в течение 12 час. После охлаждения ампулу вскрывали и сырой эфир многократно экстрагировали бензолом (порции по 25 мл). Бензольный раствор сушили MgSO₄. После отгонки бензола остаток подвергали дробной вакуумной перегонке. Отбирали фракцию с т. кип. 130–131°/16 tor, n_D¹⁹ 1,1423. Выходmonoэфира 28,4 г (41%).

CH₂=C(CD₃)COOCD₃ получали из монометилового-D₃ эфира метил-D₃-малоновой кислоты и формальдегида по реакции Манниха [2]; 6,17 г (0,206 моля) параформальдегида и 14,4 мл воды нагревали в запаянной ампуле при 130° до полного растворения параформальдегида (~50 час.). Свежеприготовленный раствор формальдегида смешивали при охлаждении до 0° с 28,42 г (0,206 моля) монометилового-D₃ эфира метил-D₃-малоновой кислоты и 15,4 г (0,211 моля) диэтиламина и перемешивали в течение двух дней при комнатной температуре. Отделяли верхний слой, содержащий сырой продукт, а нижний насыщали K₂CO₃ и экстрагировали эфиром. Экстракт добавляли к сырому продукту и промывали разбавленной HCl, насыщенной NaCl и 15%-ным раствором NaCl до нейтральной реакции, сушили над MgSO₄ и CaH₂. После отгонки диэтилового эфира остаток подвергали дробной перегонке. Отбирали фракцию с т. кип. 98–101°. Выход CH₂=C(CD₃)COOCD₃ 4,6 г (21,1%).

Полимеризацию CH₂=C(CD₃)COOCD₃ проводили в блоке с перекисью бензоила. Характеристические сигналы групп –CH₃ и –OCH₃, с химическими сдвигами в областях τ=9 и 6,5 м.д. на ЯМР-спектрах полимера отсутствовали. Это показывает, что по описанной методике получается метилметакрилат, дейтерированный в метильных и метоксильных группах (содержание дейтерия выше 98%).

Центральная лаборатория
полимеров Болгарской АН

Поступила в редакцию
9 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. M. X. Михайлов, С. К. Дирликов, Ц. П. Георгиева, Н. Н. Пеева, Высокомолек. соед., B16, 724, 1974.
2. C. Mannich, K. Ritsert, Ber., 57, 1116, 1924.