

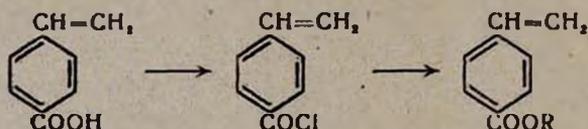
Г. М. Погосян, Г. А. Жамкоян и С. Г. Мацюян

Эфиры 4-винилбензойной кислоты

Синтезы различных производных 4-винилбензойной кислоты и полимеров на их основе могут представить определенный интерес в связи с проблемой создания ударопрочных стирольных полимеров и сополимеров.

Исследований в области синтеза и полимеризации производных 4-винилбензойной кислоты проведено мало. Поэтому представлялось интересным предпринять синтез и полимеризацию различных производных, в частности эфиров 4-винилбензойной кислоты,

Из эфирных производных 4-винилбензойной кислоты в литературе описаны метиловый [1], втор.-бутиловый [2] и н-амиловый [3] эфиры. Эфиры 4-винилбензойной кислоты синтезированы нами действием хлористого тионила на 4-винилбензойную кислоту и последующим взаимодействием полученного хлорангирида с соответствующими спиртами в присутствии триэтиламина в растворе абсолютного эфира:



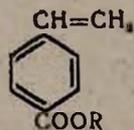
Таким путем получены метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, гексиловый, β-диметиламиноэтиловый и β-диэтиламиноэтиловый эфиры. Все полученные соединения, кроме метилового эфира, представляют собой бесцветные жидкости с приятным эфирным запахом. Опыты по полимеризации* показали, что синтезированные эфиры способны полимеризоваться как в присутствии, так и в отсутствии радикальных инициаторов. Указанные эфиры, в частности аминоэфиры, могут представить интерес также для синтеза физиологически активных полимерных веществ.

Экспериментальная часть

Эфиры 4-винилбензойной кислоты. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 0,125 моля соответствующего спирта и 6 мл триэтиламина, растворенного в 50 мл эфира. Содер-

* Результаты исследования полимеризации будут опубликованы отдельно.

Таблица



R	Выход в %	Т. кип. в °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	MR _D		Анализ в %			
						найдено	вычислено	найдено		вычислено	
								С	Н	С	Н
CH ₃ *	77,5	80—81/2									
C ₂ H ₅	79,3	84—85/2	1,5460	1,0480	C ₁₁ H ₁₂ O ₂	53,23	50,58	74,74	6,83	74,94	6,86
C ₂ H ₇	80,6	100—102/2	1,5364	1,0213	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	58,11	55,20	75,90	7,50	75,77	7,41
изо-C ₂ H ₇	51,4	102—104/3	1,5445	1,0489	C ₁₂ H ₁₄ O ₂	57,27	55,20	75,65	7,08	75,77	7,41
C ₄ H ₉	64,2	119—121/3	1,5321	1,0104	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	62,64	59,92	75,85	7,87	76,43	7,89
изо-C ₄ H ₉	79,4	123—124/4	1,5288	1,0040	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	62,70	59,92	76,33	7,73	76,43	7,89
C ₆ H ₁₃	85,5	148—150/3,5	1,5233	0,9907	C ₁₈ H ₂₀ O ₂	71,64	69,06	77,05	8,38	77,55	8,67

* Т. пл. 34—35°. По литературным данным, температура плавления метилового эфира 4-винилбензойной кислоты 34,5—35,5° [1].

жимое колбы охлаждали ледяной водой, прибавляли 0,036 моля хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты [3], растворенного в 50 мл абсолютного эфира, и оставляли на ночь. Отфильтровывали от выпавшего солянокислого триэтиламина, фильтр промывали небольшим количеством эфира, эфирный раствор промывали разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме (см. табл.).

β-Диметиламиноэтиловый эфир. В круглодонную колбу с обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой поместили 8,2 г хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты, растворенного в 50 мл абсолютного эфира, содержимое колбы охладил ледяной водой, прибавили 10,7 г β-диметиламиноэтанола, растворенного в 50 мл абсолютного эфира, и оставили на ночь. Затем отфильтровали от выпавшего хлоргидрата β-диметиламиноэтанола, фильтр промыли эфиром, эфирный раствор промыли разбавленным раствором поташа, затем водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме. Выход продукта — 7,4 г (69,1%), т. кип. 130—131°/2 мм; n_D^{20} 1,5386; d_4^{20} 1,0330. M_{R_D} найдено 66,44; вычислено 63,76. Найдено %: N 6,49. $C_{13}H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 6,39.

Хлоргидрат, т. пл. 140—141° (из спирта). Найдено %: N 5,81; Cl 13,72. $C_{13}H_{18}NO_2Cl$. Вычислено %: N 5,48; Cl 13,89.

Хлоргидрат β-диэтиламиноэтилового эфира. Опыт проводили как при получении β-диметиламиноэтилового эфира 4-винилбензойной кислоты. Через высушенный эфирный раствор β-диэтиламиноэтилового эфира 4-винилбензойной кислоты, полученного из 5 г хлорангидрида и 8,7 г β-диэтиламиноэтанола, пропускали ток сухого хлористого водорода до слабокислой реакции. Выпавший белый осадок отфильтровывали, промыли абсолютным эфиром и высушили. Выход хлоргидрата β-диэтиламиноэтилового эфира 4-винилбензойной кислоты — 5,3 г (62,2%), т. пл. 115—116° (из спирта). Найдено %: N 5,21; Cl 12,74. $C_{15}H_{23}NO_2Cl$. Вычислено %: N 4,93; Cl 12,52.

Институт органической химии

АН АрмССР

Поступило 23 VI 1965

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 67, 2250 (1945); Г. С. Колесников, Т. А. Соболева, Изв. АН СССР, ОХН 1958, 760.
2. C. S. Marvel, C. G. Overberger, J. Am. Chem. Soc. 88, 2106 (1946).
3. Н. А. Адрова, К. К. Хоменкова, ЖОХ 32, 2267 (1962).