

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

IX. СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-АЦИЛСТИРОЛОВ

Г. М. ПОГОСЯН, Г. А. ЖАМҚОЧЯН и С. Г. МАЦОЯН

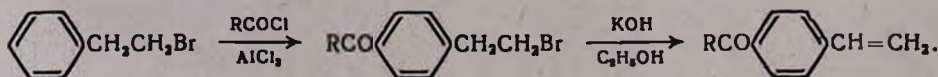
Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 16 I 1969

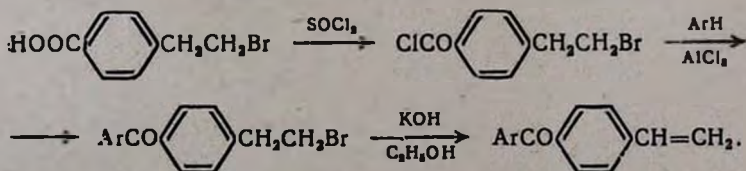
Синтезирован ряд 4-ацилстиролов. Изучены их радикальная полимеризация и некоторые свойства полученных полимеров.

Рис. 1, табл. 3, библиографических ссылок 5.

Ранее нами были описаны синтез и полимеризация ряда ядерно-замещенных стиролов [1]. В развитие этих исследований представлялось интересным изучение способности к полимеризации 4-кетозамещенных стиролов и свойств их полимеров. Сведения о синтезе и полимеризации винилпроизводных ароматических кетонов — 4-ацилстиролов до настоящего времени в литературе ограничивались отрывочными данными [2]. Из ряда 4-ацилстиролов синтез алкил-4-винилфенилкетонов нами осуществлен ацилированием β-бромэтилбензола с помощью хлорангидридов алифатических кислот в присутствии хлористого алюминия с последующим дегидробромированием полученных 4-ацил-β-бромэтилбензолов спиртовой щелочью



4-Ароилстиролы не удалось получить по аналогичной схеме вследствие сложности протекания реакции ацилирования в присутствии хлорангидридов ароматических кислот и образования смеси различных продуктов. Для получения 4-ароилстиролов разработан новый путь синтеза на основе 4-β-бромэтилбензойной кислоты — конденсацией ее хлорангидрида с соответствующими ароматическими соединениями в присутствии хлористого алюминия и последующим дегидробромированием полученных 4-ароил-β-бромэтилбензолов



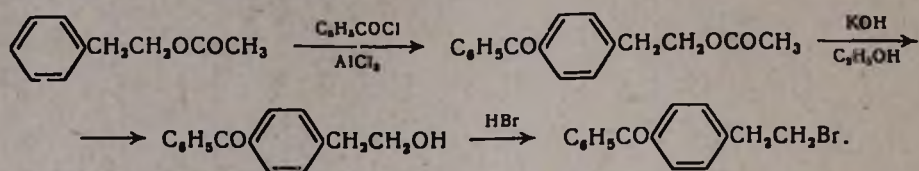
R (Ar)	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	n_D^{20}
CH ₃ [3]	71,0	142—144/2	—	1,5725
C ₂ H ₅ [4]	68	149—152/5	45—46	—
C ₃ H ₇	84,3	143—144/1	—	1,5530
C ₄ H ₉	92,8	149—150/1	—	1,5477
C ₅ H ₁₁	65,3	156—158/1	—	1,5430
C ₇ H ₁₅	94,0	174—175/1	—	1,5292
C ₆ H ₅ CH ₃	75,6	206—210/	83—85	—
C ₆ H ₅	81,3	193—197/3	49—50	—
<i>n</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	93,8	189—192/2	48—49	—
<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	85,9	221—222/2	47—48	—
<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	57,4	215—220/5	94—95	—

Таблица 1

4-Ацил-β-бромэтилбензолы

d ₄ ²⁰	Молекулярная формула	MR _D		А н а л и з, %						Т. пл. оксима, °C.
		най- дено	вычис- лено	най- дено			вычислено			
				С	Н	Br	С	Н	Br	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110—111
—	C ₁₁ H ₁₂ OBr	—	—	54,88	5,64	33,09	54,79	5,43	33,14	78—79
1,2321	C ₁₃ H ₁₅ OBr	66,27	61,79	—	—	31,02	—	—	31,32	65—67
1,2128	C ₁₃ H ₁₇ OBr	70,19	66,41	58,23	6,62	30,00	58,00	6,23	29,68	89—91
1,2084	C ₁₄ H ₁₉ OBr	73,87	71,027	59,32	6,54	27,82	59,37	6,76	28,21	60—61
1,1603	C ₁₆ H ₂₃ OBr	82,71	80,26	80,78	7,82	25,75	81,75	7,44	25,68	56—57
—	C ₁₆ H ₁₉ OBr	—	—	63,23	4,75	26,19	63,33	4,98	26,37	121—123
—	C ₁₅ H ₁₉ OBr	—	—	62,58	5,05	27,70	62,29	4,53	27,62	—
—	C ₁₆ H ₁₉ OBr	—	—	63,70	5,30	26,75	63,38	4,98	26,30	—
—	C ₁₆ H ₁₉ O ₂ Br	—	—	—	—	24,98	—	—	25,03	—
—	C ₁₅ H ₁₇ OBr ₂	—	—	—	—	43,10	—	—	43,42	—

В случае 4-винилбензофенона промежуточный 4-бензоил-β-бромэтилбензол получен также по второму варианту — конденсацией хлористого бензоила с β-ацетоксиэтилбензолом с последующим замещением ацетоксигруппы на бром



Выходы и физико-химические свойства полученных алифатических и ароматических 4-ацил-β-бромэтилбензолов и 4-ацилстиролов, а также их оксимов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 2*

4-Ацилстиролы

R (Ar)	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Анализ, %				Т. пл. оксида, °C
					найденно		вычислено		
					С	Н	С	Н	
CH ₃ [5]	75,5	85—87/1	37—38	—	—	—	—	—	116—117
C ₂ H ₅ *	83,3	100—101/1	—	C ₁₁ H ₁₂ O	82,21	7,61	82,47	7,55	—
C ₃ H ₇	97,0	102—104/1	33—34	C ₁₂ H ₁₄ O	82,19	8,03	82,71	8,09	—
C ₄ H ₉	93,0	115—116/1	39—40	C ₁₃ H ₁₆ O	82,50	8,43	82,93	8,56	—
C ₅ H ₁₁	91,5	—	50—51	C ₁₄ H ₁₈ O	82,70	8,93	83,11	8,96	—
C ₇ H ₁₅	94,6	—	62—63	C ₁₆ H ₂₂ O	83,16	9,45	83,44	9,19	—
C ₈ H ₉ CH ₃	90,9	—	87—88	C ₁₆ H ₁₄ O	86,28	6,39	86,45	6,35	126—128
C ₆ H ₅	90,0	—	45—46	C ₁₅ H ₁₂ O	86,31	5,91	86,51	5,80	—
n-CH ₃ C ₆ H ₄	95,4	—	62—63	C ₁₆ H ₁₄ O	86,34	6,49	86,45	6,34	—
n-CH ₃ OC ₆ H ₄	93,9	—	100—101	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	80,51	5,97	80,64	5,92	—
n-BrC ₆ H ₄	96,1	—	142—143	C ₁₅ H ₁₁ OBr	62,68	3,50	62,74	3,86	—

* n_D^{20} 1,5696; d_4^{20} 1,0122. Найдено MR_D 51,89, вычислено MR_D 48,94.

** Брауном и Лоефлундом получен взаимодействием 4-винилфенилмагнийбромида с бензонитрилом [2].

Изучение полимеризации полученных 4-кетозамещенных стиролов проводили в массе и в растворе (бензол, диметилформамид) в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) и перекиси бензоила (ПБ). Результаты радикальной полимеризации приведены в таблице 3 и на рисунке. При полимеризации алифатических 4-ацилстиролов в массе, в отличие от 4-ароилстиролов, наблюдается гелеобразование; при сравнительно высоких степенях превращения (80—85%) происходит реакция поперечного сшивания с образованием трехмерного нерастворимого полимера. Склонность алифатических 4-ацилстиролов к трехмерной полимеризации при определенной глубине превра-

щения связана, по-видимому, с наличием в алкилкетонной группировке подвижного α -водорода, способствующего реакции передачи цепи на полимер.

Таблица 3

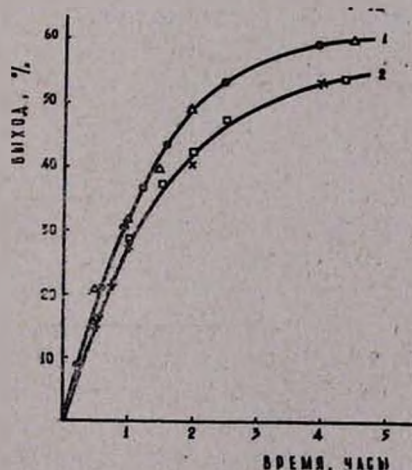
Полимеризация 4-ацилстиролов в бензоле в присутствии 0,5 мол. % ДАК (от мономера) при 80°; концентрация мономера 33 об. %

Мономер	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	$[\eta]$
4-Ацетилстирол	2,5	53,5	0,42
4-Пропионилстирол	6	65,7	0,10
4-Бутирилстирол	6	53,9	0,27
4-Валерилстирол	6	51,6	0,33
4-Капроилстирол	6	50,5	0,27
4-Каприлоилстирол	6	48,6	0,27
4-Фенацетилстирол	6	78,2	0,10
4-Бензоилстирол	2,5	57,7	0,19
	2,5*	52,2	
4- <i>п</i> -Метилбензоилстирол	2,5	77,3	0,20
	2,5*	75,8	
4- <i>п</i> -Метоксибензоилстирол	2,5	71,4	0,26
	2,5*	62,6	
4- <i>п</i> -Бромбензоилстирол	2,5	56,0	—

* В присутствии 0,5 мол. % ПБ.

Как видно из рисунка, кинетические кривые полимеризации 4-ацилстиролов и их оксимов накладываются друг на друга и, следовательно,

Рис. 1. Зависимость глубины полимеризации 4-ацетилстирола, 4-фенацетилстирола и их оксимов в диметилформамиде от продолжительности реакции. Концентрация мономера 33 об. %, инициатор—ДАК, 0,5 мол. % (от мономера), температура 80°. 1—4-ацетилстирол, оксим 4-ацетилстирола, 2—4-фенацетилстирол, оксим 4-фенацетилстирола.



они полимеризуются почти с одинаковой скоростью. Однако скорость полимеризации 4-фенацетилстирола и его оксима значительно меньше, чем 4-ацетилстирола и его оксима. По-видимому, замена кетонной

группы на кетоксимную в *пара*-положении стирола не приводит к заметному изменению поляризации винильной группы мономера.

Все очищенные образцы полимеров 4-ацилстиролов представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в бензоле, диметилформамиде, но не растворимые в метаноле, петролейном эфире; характеристическая вязкость $[\eta]$ колеблется в пределах 0,1—0,42.

Экспериментальная часть

Конденсация хлорангидридов алифатических кислот с β -бромэтилбензолом. К смеси 81,4 г (0,61 моля) хлористого алюминия, 300 мл сухого четыреххлористого углерода и 0,65 моля хлорангидрида соответствующей кислоты при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавляли раствор 123,9 г (0,67 моля) β -бромэтилбензола в 1,3 моля хлорангидрида кислоты. Перемешивание продолжали до прекращения выделения хлористого водорода. Образовавшийся комплекс разлагали смесью льда и соляной кислоты и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой, сушили сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегоняли в вакууме или перекристаллизовывали из гексана. Выходы и характеристики полученных алифатических 4-ацил- β -бромэтилбензолов приведены в таблице 1.

4- β -Бромэтилбензоилхлорид. В колбу с обратным холодильником помещали 50 г (0,2 моля) 4- β -бромэтилбензойной кислоты и раствор 59,5 г (0,5 моля) хлористого тионила в 100 мл сухого бензола. Реакционную смесь нагревали при 40—50° до прекращения выделения газов (SO_2 и HCl). После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получено 50 г (92,6%) хлорангидрида с т. кип. 124—5°/2 мм; т. пл. 38—39° (из гексана), n_D^{20} 1,6012, d_4^{20} 1,6070. Найдено %: (Cl+Br) 46,80. $\text{C}_9\text{H}_8\text{OClBr}$. Вычислено %: (Cl+Br) 46,60.

Конденсация 4- β -бромэтилбензоилхлорида с ароматическими соединениями. Смесь 5,5 г (0,04 моля) хлористого алюминия, 0,24 моля ароматического соединения (бензол, бромбензол и анизол), 10 г (0,04 моля) 4- β -бромэтилбензоилхлорида нагревали на кипящей водяной бане до прекращения выделения хлористого водорода. Содержимое колбы обрабатывали смесью льда и соляной кислоты, экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой, 10%-ным раствором едкого натра, снова водой, сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме и продукт перекристаллизовывали из гексана. Выходы и характеристики полученных арил-4- β -бромэтилфенилкетонов приведены в таблице 1.

4- β -Ацетоксиэтилбензофенон. К смеси 82 г (0,6 моля) хлористого алюминия, 200 мл сухого четыреххлористого углерода, 48 г (0,3 моля) β -ацетоксиэтилбензола при охлаждении и перемешивании добавили 126 г (0,9 моля) хлористого бензоила, после чего нагревали

на масляной бане при 140—150° в течение 4—5 часов. Разложение и обработку образовавшегося комплекса проводили по вышеописанному. После удаления растворителя и перегонки остатка в вакууме получили 54,3 г (68%) 4-β-ацетоксиэтилбензофенона с т. кип. 190—200°/4 мм — вязкую светло-желтую жидкость. Найдено %: С 76,25, Н 6,18. $C_{17}H_{16}O_3$. Вычислено %: С 76,09, Н 6,00.

4-β-Оксиэтилбензофенон. Смесь 25 г (0,09 моля) 4-β-ацетоксиэтилбензофенона, 6 г (0,107 моля) едкого кали, растворенного в 50 мл спирта, нагревали на кипящей водяной бане 2 часа, охладили, отфильтровали и после удаления из фильтрата спирта перегонкой остатка получили 14,8 г (70,5%) 4-β-оксиэтилбензофенона с т. кип. 200—210°/3 мм, представляющего собой вязкое масло светло-коричневого цвета. Найдено %: С 79,41, Н 6,29. $C_{15}H_{14}O_2$. Вычислено %: С 79,62, Н 6,23.

4-β-Бромэтилбензофенон. Взаимодействием 10 г (0,04 моля) 4-β-оксиэтилбензофенона и смеси 202 г 40%-ной бромистоводородной кислоты и 50 г серной кислоты после обычной обработки получили продукт, кипящий в пределах 200—210°/4—5 мм, быстро закристаллизовавшийся в приемнике. Перекристаллизацией из гексана получили 10,1 г (79,5%) 4-β-бромэтилбензофенона с т. пл. 49—50°. Найдено %: С 62,28, Н 6,17, Br 27,74. $C_{15}O_{13}BrO$. Вычислено %: С 62,28, Н 4,53, Br 27,62.

4-Ацилстиролы. Смесь 0,25 моля соответствующего 4-ацил-β-бромэтилбензола, 21,8 г (0,39 моля) едкого кали, растворенного в 80 мл спирта и 0,05 г гидрохинона при перемешивании нагревали при 30—40° в течение получаса. После удаления спирта остаток обрабатывали водой и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промывали водой, сушили сульфатом магния и после удаления эфира остаток перегоняли в вакууме или перекристаллизовывали продукт из гексана. Выходы и характеристика полученных мономерных 4-ацилстиролов приведены в таблице 2.

Полимеризация 4-ацилстиролов. Полимеризацию проводили в запаянных ампулах, как описано ранее [1]. Характеристические вязкости поли-4-ацилстиролов определяли, используя растворы в бензоле, а для полимерных оксимов — в диметилформамиде при 20°.

ՄՏԻՐՈՒԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐ

IX. 4-ԱՅԻԼՄՏԻՐՈՒՆԵՐԻ ՄԵԹԵԶ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԱՐՄ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՉՅԱՆ Է Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ա. մ փ ո փ ո ի մ

Նպատակ ունենալով հետազոտել մի շարք 4-կետոտեղակալված ստի-
րոլների պոլիմերանալու ընդունակությունը, իրականացրել ենք ալիֆատիկ
Արмянский химический журнал, XXII, 10—4

և արոմատիկ 4-ացիլստիրոլների սինթեզ, ուսումնասիրել պոլիմերացման ռեակցիայի որոշ օրինաչափությունները և ստացված պոլիմերների մի քանի հատկությունները, Ալկիլ-4-վինիլֆենիլ-կետոնների սինթեզը (եւքը 75—970/0) իրականացվել է β -բրոմէթիլբենզոլը ալլումինիումի քլորիդի ներկայությամբ ալիֆատիկ թթուների քլորանհիդրիդներով ացիլացնելով և ստացված 4-ացիլ- β -բրոմէթիլբենզոլները սպիրտային հիմքով դեհիդրոբրոմելով, 4-Արոլստիրոլները (եւքը 90—960/0) ստացվել են 4- β -բրոմէթիլբենզոլական թթվի քլորանհիդրիդը համապատասխան արոմատիկ միացությունների հետ կոնդենսելով և ապա ստացված 4-արոլ- β -բրոմէթիլբենզոլները դեհիդրոբրոմելով:

Ստացված 4-կետոտեղակալված ստիրոլների պոլիմերացումն ուսումնասիրվել է զանգվածում և լուծույթում տազոդոկարագաթթվի դինիտրիլի և բենզոնիլի պերօքսիդի ներկայությամբ, Ալիֆատիկ 4-ացիլստիրոլները զանգվածում պոլիմերացնելիս փոխարկման բարձր աստիճաններում գոյացնում են կարված եռաչափ պոլիմերներ ի հաշիվ կետո-խմբի շարժուն α -քրածնի միջոցով շղթայի փոխանցման:

Որոշված են ստացված պոլիմերների բնութագրական մածուցիկությունները, որոնք տատանվում են 0,1—0,42 սահմաններում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 418, 421 (1965); Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., 7, 707, 825 (1965); Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, Г. С. Колесников, Высокомол. соед., 9Б, 218 (1967).
2. D. Braun, J. Loefflund, Makromol. Chem., 53, 219 (1962).
3. J. R. Williams, J. Am. Chem. Soc., 75, 2779 (1953).]
4. S. Tanimoto, M. Mitani, R. Oda, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 69, 2144 (1966).
5. E. Z. Foreman, S. M. McElvain, J. Am. Chem. Soc., 62, 1435 (1940).