

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ДИВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР

Поступило 28 V 1968

Взаимодействием хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты с гликолями и ди-
 аминами синтезированы некоторые *бис*-эфиры и *бис*-амиды. Действием хлормуравьи-
 ного эфира бутандиола-1,4 на 4-винилбензойную кислоту получен соответствующий
 карбонат тетраметилengликоля. Конденсацией 4-винилацетофенона с некоторыми за-
 мещенными бензальдегидами получены виниловые производные халконов. Показано,
 что при полимеризации упомянутых соединений как в массе, так и в растворе в
 присутствии радикальных инициаторов образуются только трехмерные полимеры.

Табл. 1, библиограф. ссылки 1.

Известно, что ненасыщенные соединения с двумя изолированными
 двойными связями применяются для получения полимеров трехмерной
 структуры. Из дивинильных соединений ароматического ряда особенно
p-дивинилбензол широко используется в производстве литевых изде-
 лий [1].

В продолжение исследований в области синтеза и полимеризации
 производных стирола представлялось интересным осуществить синтез
 некоторых сшивающих дивинильных соединений ароматического ряда
 на основе 4-винилбензойной кислоты и 4-винилацетофенона. При
 взаимодействии хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты с тетра-
 метилengгликолем, 2,2-ди(4-оксифенил) пропаном, а также с этилен-
 диамином и тетраметилengдиамином с хорошими выходами получены
 соответствующие *бис*-эфиры и *бис*-амиды. Действием хлормуравьи-
 ного эфира бутилengгликоля на 4-винилбензойную кислоту получен
 ди-(4-винилбензоил)карбонат тетраметилengгликоля. Конденсация 4-ви-
 нилацетофенона с бензальдегидом, 3-нитро-, 4-нитро- и 4-диметилами-
 нобензальдегидами приводит к образованию соответствующих виниль-
 ных производных халконов.

Выходы, температуры плавления и результаты анализов получен-
 ных дивинильных производных ароматических соединений приведены
 в таблице.

Как и следовало ожидать, указанные соединения являются эффек-
 тивными сшивающими (структурирующими) агентами и могут быть
 использованы для получения полимеров и сополимеров трехмерной

Дивинилные производные ароматических соединений

Таблица

№ соединения	Соединение	Молекулярная формула	Выход, %	Т. пл., °C	А н а л и з, %					
					найдено			вычислено		
					С	Н	N	С	Н	N
I		$C_{22}H_{22}O_4$	86,5	105—6	75,26	6,41	—	75,40	6,32	—
II		$C_{33}H_{28}O_4$	88,6	131—2	81,30	5,54	—	81,12	5,77	—
III		$C_{34}H_{32}O_8$	79,5	80—1	65,20	5,13	—	65,44	5,05	—
IV		$C_{20}H_{20}N_2O_3$	93,7	—	—	—	8,87	—	—	8,74
V		$C_{22}H_{24}N_2O_3$	76,9	—	—	—	8,03	—	—	8,03
VI		$C_{17}H_{14}O$	72,8	73—4	87,25	6,30	—	87,14	6,02	—
VII		$C_{17}H_{13}NO_3$	84,2	158—9	73,28	4,49	5,39	73,10	4,69	5,01
VIII		$C_{17}H_{13}NO_3$	78,9	115—6	73,32	4,60	4,80	73,10	4,69	5,01
IX		$C_{19}H_{19}NO$	69,1	112—3	82,31	7,03	4,72	82,27	6,90	5,05

структуры. Полученные дивинильные мономеры образуют нерастворимые и неплавкие полимеры даже при полимеризации в разбавленных растворах. Так, при нагревании при 80° бис-амидов (IV) и (V) и бис-эфира (I) в растворе диметилформамида (объемное соотношение мономера и растворителя 1 : 3) в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила и динитрила азонизомасляной кислоты желатинизация наступает приблизительно через 30 минут; при совместной полимеризации винилхалкона (VI) со стиролом в молярном соотношении 1 : 99, 2 : 98 и 5 : 95 при 80° в присутствии 0,5 мол. % перекиси бензоила (от мономера) образование трехмерных сополимеров происходит через 50, 30 и 15 минут, соответственно. Следует отметить, что из-за структурирования бис-амидов (IV) и (V) при 200° (термическая трехмерная полимеризация) нам не удалось определить их температуры плавления.

Экспериментальная часть

Тетраметиленгликолевый эфир 4-винилбензойной кислоты. Смесь раствора 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты в 100 мл абсолютного эфира, 6 мл триэтиламина и 1,35 г (0,015 моля) бутандиола-1,4 в 100 мл абсолютного эфира оставили на ночь. Эфирный раствор отфильтровали от выпавшего хлоргидрата триэтиламина, осадок промыли эфиром. Эфирные растворы промыли разбавленной соляной кислотой, раствором поташа, затем водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток быстро закристаллизовался. Получено 4,5 г бис-эфира (I) с т. пл. $105-6^\circ$ (из спирта).

Аналогичным путем были получены бис-эфир 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и 4-винилбензойной кислоты (II) и ди-(4-винилбензоил)-карбонат тетраметиленгликоля (III).

N,N'-Ди-(4-винилбензоил)этилендиамин. В колбу с обратным холодильником поместили смесь растворов 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 4-винилбензойной кислоты в 100 мл абсолютного эфира и 0,9 г (0,015 моля) этилендиамина и 6 мл триэтиламина в 100 мл абсолютного эфира. При этом произошло обильное выпадение белого осадка, представляющего собой смесь продукта и хлоргидрата триэтиламина. После удаления эфира осадок энергично перемешали в стакане с водой, затем отфильтровали и тщательно промыли водой. Перекристаллизацией продукта из диметилформамида получено 4,5 г бис-амида (IV).

Таким же путем получили N,N'-ди-(4-винилбензоил)тетраметилендиамин (V).

Бензилиден-4-винилацетофенон. Смесь 5 г (0,034 моля) 4-винилацетофенона, раствора 1,7 г едкого натра в 15,6 мл воды и 9,7 мл этилового спирта перемешивали в колбе с обратным холодильником в присутствии 0,1 г гидрохинона при комнатной температуре, добавили 3,6 г (0,034 моля) свежеперегнанного бензальдегида и перемешивание продолжали еще 3—4 часа; при этом выделились белые кри-

стали. Реакционную смесь оставили в холодильном шкафу на ночь, отфильтровали, промыли водой и высушили при комнатной температуре. Получено 6,4 г винилхалкона(VI) с т. пл. 73—74° (из метанола).

Аналогичным путем получили 4'-нитро-(VII), 3'-нитро-(VIII) и 4'-диметиламино-(IX) бензилиден-4-винилацетофеноны.

ՍՏԻՐՈԼԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

XI. ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԴԻՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Հ. ԺԱՄԿՈՅՅԱՆ ԵՎ Ս. Դ. ԿԱՑԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ ո

4-Վինիլբենզոյական թթվի քլորանհիդրիդը գլիկոլների և դիամինների հետ ունակցիայի մեջ մտցնելով սինթեզված և բնութագրված են մի քանի բիս-էսթերներ ու բիս-ամիդներ: 4-Վինիլբենզոյական թթվի հետ բուտանդիոլ-1,4-ի քլորմրջնաթթվական էսթերը գոյացրեց տետրամեթիլեն-գլիկոլի համապատասխան կարբոնատը: 4-Վինիլացետոֆենոնի և մի շարք տեղակալված բենզալ-դեհիդների կոնդենսումով սինթեզված են համապատասխան խալկոնների վինիլային ածանցյալները: Ցույց է տրված, որ վերոհիշյալ միացությունները ինչպես զանգվածում, այնպես էլ լուծույթում ռադիկալային հարուցիչների ներկայությամբ պոլիմերացնելիս գոյացնում են միայն կարված պոլիմերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. C. Goggin, R. F. Bouer, Ind. Eng. Chem., 38, 1090 (1946).