

## СИНТЕЗ 4-ВИНИЛИЗОФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

Г. М. ПОГОСЯН, М. А. ХАЧАТРЯН,  
М. В. ШАКАРЯНЦ и Р. Дж. ДАНИЕЛЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 25 VIII 1996

Исследованию синтеза и полимеризации карбоксистиролов и их производных до наших работ [1] было посвящено сравнительно мало исследований, в основном относящихся к производным 4-винилбензойной кислоты. Синтезы различных производных винилбензойных кислот и полимеров на их основе могут представить определенный интерес в связи с проблемой создания термостойких, ударопрочных стирольных полимеров и сополимеров, а также для получения ионообменных смол и композиционных материалов, обладающих комплексом ценных свойств.

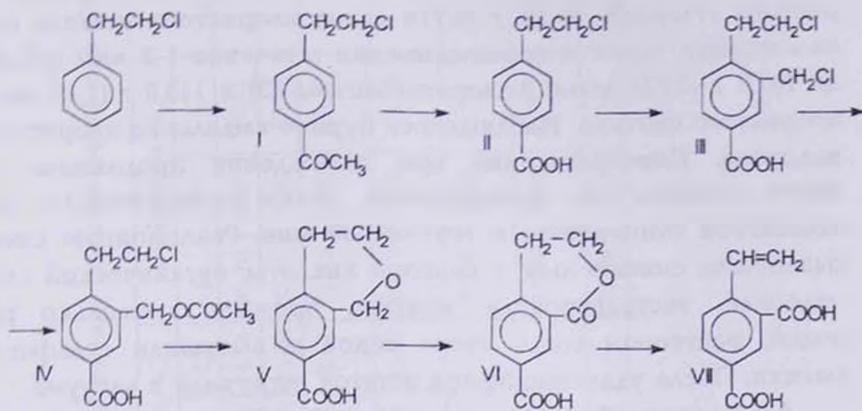
На наш взгляд, наибольший научный и практический интерес могут представить такие мономеры стирольного ряда, которые наряду с винильной группой содержат функциональные группы, способные вступать в реакцию поликонденсации. Такими мономерами могут являться дикарбокси-, диокси-, диаминно- и другие производные стирола. Указанные мономеры способны за счет винильной группы в присутствии радикальных инициаторов полимеризоваться с образованием карбоцепных полимеров, а за счет других функциональных групп — поликонденсационных гетероцепных полимеров.

Из дикарбоксипроизводных стирола в литературе [2] описан синтез 4-винилфталевой кислоты довольно сложным путем,

на основе тримеллитового ангидрида, а также изопрена и малеинового ангидрида.

С целью получения мономеров со смешанной функциональностью, изучения некоторых закономерностей полимеробразования, а также полимеров и композиционных материалов на их основе мы задались целью осуществить синтез 4-винилизофталевой кислоты на основе доступного  $\beta$ -фенилэтилового спирта.

Синтез 4-винилизофталевой кислоты осуществляли по следующей схеме:



$\beta$ -Хлорэтилбензол получен взаимодействием  $\beta$ -фенилэтанола с хлористым тионилем [3]. Действием хлористого ацетила на  $\beta$ -хлорэтилбензол в присутствии безводного бромистого алюминия в растворе сухого четыреххлористого углерода синтезирована 4- $\beta$ -хлорэтилацетофенон (I), окислением которого с помощью гипобромида натрия в растворе диоксана получена 4- $\beta$ -хлорэтилбензойная кислота (II), хлорметилированием с помощью дихлорметилового эфира переведенная в 3-хлорметил-4- $\beta$ -хлорэтилбензойную кислоту (III). Взаимодействием последней с ацетатом калия в ледяной уксусной кислоте получена 3-ацетоксиметил-4- $\beta$ -хлорэтилбензойная кислота (IV), которая при помощи едкого калия превращена в изохроман-7-карбоновую кислоту (V). Окислением указанной кислоты при помощи двуокиси селена синтезирована изохроманон-7-карбоновая кислота (VI). Последняя нагреванием с порошкообразным едким кали в результате раскрытия изохроманонного цикла переведена в калиевую соль 4-винилизофталевой кислоты (VII).

Состав в строение синтезированных соединений подтверждены данными элементного и спектрального анализов.

Выходы и физико-химические свойства синтезированных соединений приведены в таблице.

### Экспериментальная часть

**4-β-Хлорэтилацетофенон (I) [4].** К смеси 290 г (1,078 моля) безводного бромистого алюминия, 300 мл сухого четыреххлористого углерода, 56,36 г (0,718 моля) хлористого ацетила при охлаждении льдом и перемешивания в течение 1-2 мин добавили 101,8 г (0,724 моля) β-хлорэтилбензола [3] и 113,8 г (1,45 моля) хлористого ацетила. Наблюдалось бурное выделение хлористого водорода. Перемешивание при охлаждении продолжали до почти полного его прекращения, затем перемешивали при комнатной температуре в течение 30 мин. Реакционную смесь разложили смесью льда и соляной кислоты, органический слой отделили, экстрагировали эфиром, промыли несколько раз водой, раствором соды, снова водой и высушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегнали в вакууме.

**4-β-Хлорэтилбензойная кислота (II) [5].** К охлажденной до 0-(-5°) смеси (0,825 моля) едкого натра в 280 мл воды и 200 мл диоксана при перемешивании добавили 45 г (0,281 моля) брома. В течение часа при указанной температуре добавили 18,25 г (0,1 моля) 4-β-хлорэтилацетофенона. После побеления раствор подкислили соляной кислотой, осадок отфильтровали, перекристаллизовали из смеси бензол-петролейный эфир и высушили на воздухе.

**3-Хлорметил-4-β-хлорэтилбензойная кислота (III) [6].** К смеси 13,8 г (0,0748 моля) 4-β-хлорэтилбензойной кислоты и 11,5 г (0,1 моля) бисхлорметилового эфира при охлаждении струей воды по каплям прибавили 70 мл конц. серной кислоты так, чтобы температура смеси не превышала 20°C. Смесь нагревали при 50°C. На следующий день реакционную смесь вылили в стакан с измельченным льдом. Выпавший желтый осадок отфильтровали водой и перекристаллизовали из 50% водного раствора метанола.

Выходы и некоторые физико-химические свойства соединений (I-VII)

Соединение	Выход, %	Т.пл., °С	Молекулярная формула	Найдено, %			Вычислено, %			ИК спектры, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$
				С	Н	Cl	С	Н	С	
I	98	x)	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$	65,37	5,83	19,64	65,76	6,07	19,41	1685 (-CO-)
II	85	182-183	$\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_2$	58,60	7,40	23,09	57,41	7,18	23,09	1280, 1680 (COOH)
III	83	130-131	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_2$	51,83	3,67	30,35	51,75	3,88	30,58	1280, 1680 (COOH) 845, 1480, 1510 (C-Cl)
IV	92,7	89-90	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClO}_4$	56,48	5,33	13,57	66,17	5,07	13,82	1280, 1680 (COOH) 1205 (OCCH <sub>3</sub> )
V	70,5	120-121	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$	67,15	5,94	-	67,38	5,62	-	1680 (COOH) 1030-1125 (-C-O-C-)
VI	82,5	128-130	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	62,12	5,04	-	61,88	5,19	-	1680 (COOH) 1760 (лакт. цикл.)
VII	68	238-239	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$	61,64	5,39	-	61,88	5,19	-	1620(винг.) 1680 (COOH)

x) Т.кип.  $126^\circ\text{C}/2\text{мм}$ ,  $n_D^{20}$  1,5539,  $d_4^{20}$  1,1845.

**3-Ацетоксиметил-4-β-хлорэтилбензойная кислота (IV) [7].** Смесь 10 г (0,043 моля) 3-хлорметил-4-β-хлорэтилбензойной кислоты, 6 г (0,061 моля) ацетата калия и 40 мл ледяной уксусной кислоты кипятили в колбе с обратным холодильником 14 ч, затем охладили и содержимое колбы вылили в стакан с 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой, перекристаллизовали из 50% водного этанола и высушили на воздухе.

**Изохроман-7-карбоновая кислота (V).** Смесь 5 г (0,218 моля) 3-ацетоксиметил-4-β-хлорэтилбензойной кислоты, 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и 35 мл этанола кипятили 2 ч. Отогнали спирт, остаток растворили в воде и подкислили конц. соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из 50% водного метанола.

**Изохроманон-7-карбоновая кислота (VI).** Смесь 89 г (0,05 моля) изохроман-7-карбоновой кислоты, 9,5 г (0,05 моля) двуокиси селена и 80 мл сухого ксилола (смесь изомеров) нагревали при 220-240°C 1 ч. Раствор отфильтровали и экстрагировали 20% раствором (100 мл) едкого натра, экстракт подкислили конц. соляной кислотой. Выделившийся осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из 50% водного метанола.

**4-Винилизофталевая кислота (VII).** Смесь 15 г (0,077 моля) изохроманон-7-карбоновой кислоты, 11 г (0,196 моля) порошкообразного едкого кали и 0,1 г гидрохинона нагревали при 250 °C 45 мин. После охлаждения смесь растворили в 200 мл воды и осадили конц. соляной кислотой. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и перекристаллизовали из 50% водного метанола.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Погосян Г.М., Мацюян С.Г.* — Синтез и полимеризация замещенных п ядре стиролов, Ереван, АН Арм. ССР, 1983, 200 с.
2. *Winslow E.C., Lalerriere A.* — J. Polimer Sci., 1962, v.60, p.65.
3. *Kindler K., Hansen W.* — J. Koebke Ann., 1958, v.617, p.25.
4. *Погосян Г.М., Жамкочян Г.А., Колесников Г.С.* — ВМС, 1967, т.9Б, с.218.
5. *Погосян Г.М., Жамкочян Г.А., Мацюян С.Г.* — ВМС, 1965, т.7, с.707.
6. *Дашевский М.М.* — ЖПХ, 1968, т.41, с.2794.
7. *Abraham J., Capin E.C.* — J. Org. Chem., 1961, v.26, p.2671.