Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 2

ХИМИЯ

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Н. А. ГЕРШТЕЙН и В. А. НЕТЕРМАН

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПЕРЕКИСИ БЕНЗОИЛА И ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 II 1955)

Развитие исследований в направлении более широкого использования простых виниловых эфиров и, в первую очередь, процессов полимеризации и сополимеризации, требует более полного изучения природы активации этих соединений. Достаточно полно изучены реакции виниловых эфиров, протекающие под влиянием ионных катализаторов (1). В последнее время на ряде превращений показано, что виниловые эфиры активируются также свободно-радикальными катализаторами (2,2′-азобиснитрил изомасляной кислоты) (2). В реакцию сополимеризации эти эфиры вступают и под влиянием перекиси бензоила (3). Что касается характера непосредственного взаимодействия виниловых соединений с перекисью бензоила, то в литературе не приводится детальных исследований. О взаимодействии виниловых эфиров с перекисью бензоила имеются лишь разрозненные и противоречивые сведения (4–6). Известно, что попытки получения высокомолекулярных соединений из простых виниловых эфиров под влиянием перекиси бензоила не увенчались успехом (2).

В предыдущем сообщении указывалось (7), что распад перекиси бензоила в виниловых соединениях не протекает согласно схеме Германса и Гелиссена (8), предложенной ими для распада перекиси в среде углеводородов. Однако доказательство высказанного предположения на примере процессов полимеризации чрезвычайно затруднено вследствие образования высокомолекулярных веществ, в которых доля продуктов распада инициатора при малых концентрациях ничтожно мала и трудно обнаруживаема.

Настоящее сообщение посвящено изучению взаимодействия перекиси бензоила и виниловых эфиров. Основное внимание уделено исследованию жидкой фазы, состав газовой фазы детально не изучался. Однако считаем необходимым указать, что сообщенные ранее данные (7) о выделении больших количеств кислорода в настоящем исследовании не подтвердились *.

Нами изучалось разложение перекиси бензоила в среде винилбутилового и винилфенилового эфиров без добавления разбавителей. Температурные пределы 70—90°, концентрация перекиси 0,413—41,29 мол.%. Процесс проводился в проточной системе в токе азота. Установлено, что в интервале температур 75—90° распад перекиси протекает с большой скоростью и близок в этом отношении к распаду в среде аминов (9). Было сделано наблюдение, что на определенной ступени реакция сопровождалась экзотермическим эффектом, возрастающим с увеличением концентрации перекиси.

* Приведенные данные были основаны на применении неточной методики определения O_2.

Как видно из рис. 1, скачок температуры для винилфенилового эфира был более резким, чем для винилбутилового. Выделение продуктов производилось отгонкой не вошедшего в реакцию винилового эфира в вакууме при 4—6 мм до постоянного веса «остатка». Полученные данные представлены в табл. 1. Графа *е* показывает молярное отношение звеньев винилового эфира и перекиси. Это отношение зависит от концентрации перекиси, а именно: чем выше концентрация, тем меньше количество звеньев винилового эфира. Однако для винилфенилового эфира при почти одинаковых концентрациях отношение в 2 раза больше, чем для винил-*н*-бутилового эфира.

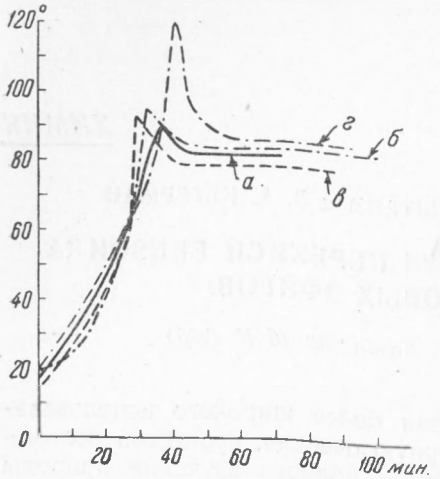


Рис. 1. *а*, *б*, *в* — $CH_2 = CH - OC_4H_9$: *а* — 10 %, *б* — 20 %, *в* — 40 %; *г* — $CH_2 = CH - OC_6H_5$, 10 %

Выделенные «остатки» представляли собой различной подвижности масло, почти бесцветное или слабо желтоокрашенное. В них отсутствовали непрореагировавшая перекись и свободная бензойная кислота. Из характеристики «остатков» можно предположить, что полученные продукты являются ацилалями, образовавшимися путем присоединения перекиси бензоила к виниловым эфирам:

$$C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5 \quad (I),$$
$$C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5 \quad (II)$$

и др. Характеристика «остатка» различных опытов дана в табл. 2.

Возможность образования ацилалей при распаде перекиси бензоила в эфирах была показана ранее Кессом ([10]). Нам не удалось выделить

Таблица 1

Выход „остатка" в зависимости от концентрации перекиси

№№ опытов	R	Исходн. эфир в мол.	Взято перекиси в мол.	Перекись в мол. %	Эфир, вошедш. в реакцию в мол.	Мол. отношение $\frac{д}{в}$	Выход „остатка" в г
	а	*б*	*в*	*г*	*д*	*е*	*ж*
17/3	C_4H_9	4,0	0,01652	0,413	0,0842	5,1	12,42
4	C_4H_9	1,2	0,04954	4,130	0,1123	2,27	23,33
10	C_4H_9	1,2	0,0991	8,258	0,1869	1,89	42,69
14	C_4H_9	0,6	0,0991	16,515	0,1607	1,62	40,07
15/1	C_4H_9	0,6	0,124	20,640	0,1818	1,47	48,18
16/2	C_4H_9	0,6	0,124	20,640	0,1911	1,54	49,11
22/8	C_4H_9	0,5	0,206	41,290	0,2815	1,37	78,15
24/10	C_4H_9	0,5	0,206	41,290	0,2656	1,29	76,56
8	C_6H_5	1,0	0,04954	4,955	0,2294	4,63	39,53

указанные ацилали (I), (II) в индивидуальном виде. При перегонках в вакууме от 5 до 0,045 мм в токе азота, а также методом молекулярной разгонки при $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ мм с большой легкостью отщепляется бензойная кислота и протекают другие превращения. Нами установлено, что ацилали бензойной кислоты чрезвычайно неустойчивы даже при простом хранении.

Таблица 2

Физические константы и данные элементарного анализа

№№ опытов	R	Ацилаль* n	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %		Вычислено, %	
					C	H	C	H
17/3	C_4H_9	5,1	1,4844	1,076	71,89; 71,72	9,63; 9,45	71,12	9,50
4	C_4H_9	2,27	1,5089	1,069	70,54; 70,75	8,02; 8,14	70,56	7,74
14	C_4H_9	1,62	1,5139	1,074	70,75; 70,60	7,46; 7,70	70,56	7,74
16/2	C_4H_9	1,54	1,5188	1,077	70,26; 70,36	7,53; 7,56	70,15	6,48
22/8	C_4H_9	1,37	1,5203	1,080	71,08; 70,90	7,50; 7,51	70,15	6,48
24/10	C_4H_9	1,29	1,5186	1,0904	70,50; 70,49	7,10; 7,14	70,15	6,48
8	C_6H_5	4,63	1,5848	—	77,68; 77,38	6,21;6,14	76,94	5,98

* Ацилаль $C_6H_5COO(CH_2CHOR)_nCH_2CH(OR)OCOC_6H_5$.

Ацилаль $CH_3CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5$ (III) т. кип. 126—127°/7 мм; n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,0235, полученный нами из винил-*н*-бутилового эфира и бензойной кислоты, при хранении распадается с выделением бензойной кислоты, бутилового спирта, бутилбензоата, дибутилацеталя и воды.

Несмотря на неудавшиеся попытки выделить ацилали (I), (II) и др. в чистом индивидуальном виде, наличие их доказано рядом химических превращений:

1) При гидролизе продуктов реакции (опыт 22/8) выделены и полностью охарактеризованы: а) гликолевый альдегид (IV) с выходом 16%, идентифицированный по 2,4-динитрофенилозазону (V) (найдено %: N 26,97; 26,73; для $C_{14}H_{10}O_8N_8$ вычислено %: N 26,80); б) $C_6H_5COOCH_2CHO$ (VI), т. кип. 100—101°/1 мм; d_4^{20} 1,1806; n_D^{20} 1,5265, в) продукт с т. кип. 138—140°/3 мм, d_4^{20} 1,075; n_0^{20} 1,5275, которому мы придаем строение винилового эфира $C_6H_5COOCH=CHOC_4H_9$ (VII); г) C_6H_5COOH с т. пл. 120,5—121° (из воды) с выходом 44,06% на перекись; д) бутиловый спирт с выходом 80%. Таким образом, гидролиз может быть выражен схемой:

$$C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5 + HOH \rightarrow \begin{cases} C_6H_5COOCH=CHOC_4H_9 + C_6H_5COOH \\ C_6H_5COOCH_2CHO + C_4H_9OH + C_6H_5COOH \\ HOCH_2CHO + 2C_6H_5COOH + C_4H_9OH \end{cases}$$

Гликолевый альдегид может явиться также продуктом вторичной реакции: $C_6H_5COOCH_2CHO + HOH \rightarrow C_6H_5COOH + HOCH_2CHO$.

2) При действии спиртов протекала характерная для ацилалей реакция алкоголиза [11]:

$$C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)OCOC_6H_5 + 2R'OH \rightarrow$$
$$\rightarrow C_6H_5COOCH_2CH(OR')_2 + C_6H_5COOH + C_4H_9OH.$$

При взаимодействии продуктов реакции оп. 22/8 с этиловым спиртом, содержащим в качестве катализатора газообразный HCl, выделены и полностью охарактеризованы: а) $C_6H_5COOCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (VIII), т. кип. 123—125°/1 мм; n_D^{20} 1,4865; d_4^{20} 1,033; б) $C_6H_5COOCH_2-CH=CH-CH(OC_2H_5)_2$ (IX), т. кип. 143—153°/2 мм; n_D^{20} 1,4810; d_4^{20} 1,025; в) $C_6H_5COOCH_2CH(OC_4H_9)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ (X), т. кип. 178—182°/2 мм; n_D^{20} 1,4900; d_4^{20} 1,034.

Наряду с этим как при гидролизе, так и при алкоголизе остаются неперегоняющиеся высокомолекулярные продукты.

Из полученных данных следует, что распад перекиси бензоила в среде виниловых эфиров протекает с образованием двух бензоатных радикалов. Взаимодействие последних с виниловыми соединениями может быть выражено следующим образом:

$$(C_6H_5COO)_2 \rightarrow 2C_6H_5COO— \qquad (а)$$

$$C_6H_5COO— + CH_2 = CHOR \rightarrow C_6H_5COOCH_2\dot{C}HOR. \qquad (б)$$

Радикал (б) при высокой концентрации перекиси бензоила приводит к образованию ацилаля (I), а при малой концентрации ее — к образованию низкомолекулярных продуктов, по типу подобных теломерам:

$$C_6H_5COOCH_2CH(OR)OCOC_6H_5 \qquad (I)$$

$$C_6H_5COOCH_2\dot{C}HOR$$

$$C_6H_5COO(CH_2CHOR)_nOCOC_6H_5 \qquad (X)$$

В отличие от известных из литературы реакций теломеризации ([12]), в которых обрыв цепи обусловлен наличием второго компонента:

$$CCl_4 + n\,CH_2 = CH_2 \xrightarrow{(C_6H_5COO)_2} CCl_3(CH_2CH_2)_n Cl,$$

в нашем случае поставщиком радикалов, обрывающих цепь, может служить сама перекись либо ацилаль (I).

1) $(C_6H_5COO)_2 + n\,CH_2 = CHOR \rightarrow C_6H_5COO(CH_2 — CHOR)_nOCOC_6H_5,$

2) $C_6H_5COOCH_2CH(OR)OCOC_6H_5 + n\,CH_2 = CHOR \rightarrow C_6H_5COO(CH_2CHOR)_nOCOC_6H_5.$

Таким образом, на основании проведенного исследования мы приходим к выводу, что виниловые эфиры реагируют с перекисью бензоила, образуя продукты присоединения (ацилали), а при малой концентрации перекиси—низкомолекулярные полимеры виниловых эфиров, подобные теломерам.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952. [2] Проблемы механизма органических реакций, Киев, 1954, стр. 160). [3] М. Ф. Шостаковский, А. М. Хомутов, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 1048 (1953). [4] И. П. Лосев и др., ЖОХ, **15**, 353 (1945). [5] J. W. Reppe, Acetylene Chemistry, N. Y., 1949. [6] В. И. Исагулянц и др., ДАН, **85**, 329, 567 (1952). [7] М. Ф. Шостаковский с сотр., Сообщения о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, в. 3, Изд. АН СССР, М., 1951, стр. 14; Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, М., 1952, стр. 28; ЖОХ, **23**, 54 (1953). [8] H. Gelissen, P. H. Hermans, Ber., **58**, 285, 476, 479, 765 (1925). [9] С. П. Гамбарян, Ber., **42**, 4004 (1909); **58**, 1775 (1925); **60**, 390 (1927). [10] W. Kass, J. Am. Chem. Soc., **69**, 500 (1947). [11] М. Ф. Шостаковский, Н. А. Герштейн, ЖОХ, **21**, 1602 (1951). [12] R. M. Joyce, W. F. Hanford et al., J. Am. Chem. Soc., **70**, 2529 (1948).