

УДК 541.64.03+678.746.22

ХИМИЯ

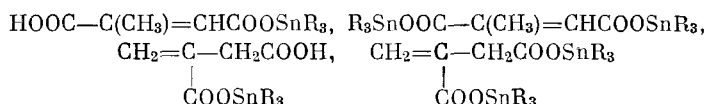
Д. А. КОЧКИН, Г. А. КУРАКОВ, Т. А. АНДРЮЩЕНКО, А. Б. СОКОЛОВА,
член-корреспондент АН СССР М. М. КОТОН

ОЛОВООРГАНИЧЕСКИЕ ЦИТРАКОНАТЫ И ИТАКОНАТЫ

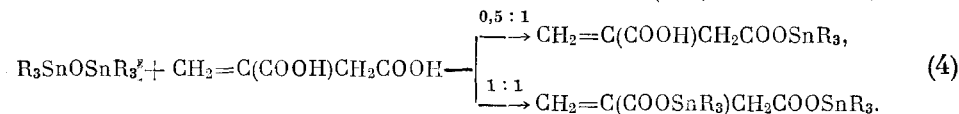
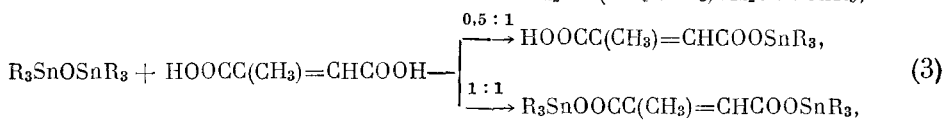
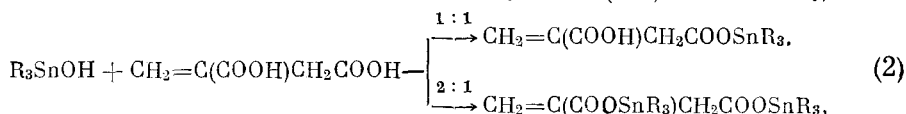
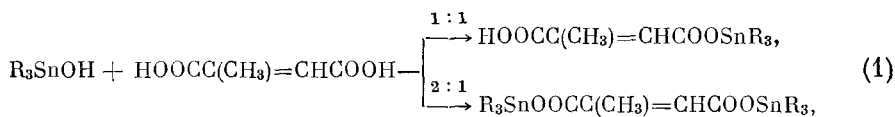
Ранее были описаны различные оловоорганические производные акриловых, малеиновой, никотиновой и ряда азотсодержащих кислот, стиромалея, их полимеры и сополимеры, обладающие биологической стойкостью по отношению к грибам, микробам и бактериям ⁽¹⁻⁵⁾.

В данной работе описаны синтез и свойства оловоорганических производных цитраконовой и итаконовой кислот — новых мономеров, способных легко полимеризоваться и сополимеризоваться с другими непредельными соединениями.

Синтез оловоорганических моно- и дизамещенных эфиров этих кислот



осуществляли взаимодействием триалкил-(арил)-станнанолю или гексаалкил-(арил)-дистанноксанов, а также полидиалкил-(арил)-станноксанов с цитраконовой $\text{HOOC}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$ и итаконовой $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ кислотами. Эти реакции протекают с образованием моно- и дизамещенных эфиров в зависимости от условий их проведения. При соотношении триалкил-(арил)-станнанолю и цитраконовой (или итаконовой) кислот 1 : 1 или гексаалкил-(арил)-дистанноксанов и тех же кислот (0,5 : 1) образуются моноэфиры. При большем соотношении компонентов образуются диэфиры согласно уравнениям:



Реакции протекают как в среде растворителей, так и в отсутствие их. Оловоорганические цитраконаты и итаконаты представляют собой белые кристаллические вещества, растворимые в органических растворителях. Они легко полимеризуются и сополимеризуются с органическими мономерами (стиролом, метилметакрилатом и др.) с образованием прозрачных, механически прочных полимерных материалов, обладающих эффективной

грибостойкостью и бактерицидностью. Оловоорганические эфиры и полимерные материалы на их основе совмещаются с органическими лаками и красками и придают последним биологическую стойкость даже при их небольшом содержании (от 0,02% и выше).

1. Получение бис-трибутилстаннилового эфира цитраконовой кислоты $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_2)=\text{CHCOOSn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$.

В трехгорлую колбу с мешалкой и термометром помещали 30 мл бензола и 59 г (0,01 г-моля) гексабутилдистанноксана $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOSn}(C_4\text{H}_9\text{-}n)_3$. Затем ввели 1,3 г (0,01 г-моля) цитраконовой кислоты (т. пл. 91–93°). Реакция этерификации протекает с легким разогреванием. После введения цитраконовой кислоты наблюдается помутнение реакционной смеси. Продукты реакции нагревали при 60° 3 часа и вакуумировали при 50 мм рт. ст. и температуре 45–50° в течение 3 час. С целью очистки продуктов реакции от следов исходных соединений проводили перекристаллизацию в эфире. Трибутилстанниловый эфир цитраконовой кислоты выпадал в кристаллический осадок. Эфир сливался, а твердый продукт вакуумировали до постоянного веса. Было получено 8,6 г (83,0% от теории) бис-трибутилстаннилового эфира цитраконовой кислоты. Т. пл. 65–68°.

Найдено, %: С 49,7; Н 8,46; Sn 33,15
C₂₉H₅₈Sn₂O₄. Вычислено, %: С 49,20; Н 8,26; Sn 33,46

2. Получение бис-триэтилстаннилового эфира цитраконовой кислоты $(C_2H_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_2)=\text{CHCOOSn}(C_2H_5)_3$.

Было взято 42,7 г (0,1 г-моля) гексаэтилдистанноксана и 13,0 г (0,1 г-моля) цитраконовой кислоты. Реакция идет с разогреванием немедленно при добавлении гексаэтилдистанноксана. Смесь нагревали при 50° 3 часа, при этом выпадал белый кристаллический осадок; затем вакуумировали при 40–50 мм рт. ст. 2 часа. Осадок промывали несколькими порциями воды с целью удаления следов цитраконовой кислоты и гексаэтилдистанноксана, а затем перекристаллизовали из горячего эфира. Было получено 49,8 г (выход 92,3% от теории) бис-триэтилстаннилового эфира цитраконовой кислоты. Растворим в ацетоне, серном эфире, плохо в петролейном эфире, нерастворим в воде. Т. пл. 96–99°.

3. Получение моноэтилстаннилового эфира цитраконовой кислоты $(C_2H_5)_3\text{SnOOC}(\text{CH}_2)=\text{CHCOOH}$.

11,1 г (0,05 г-моля) триэтилстаннилола $(C_2H_5)_3\text{SnOH}$ (т. пл. 44,5° (1)) растворили в 30 мл бензола, а затем добавили 6,5 г (0,05 г-моля) цитраконовой кислоты. Смесь нагревали при температуре 60° 3 часа, затем вакуумировали при 40–50 мм рт. ст. 3 часа при 50°. После перекристаллизации осадка из петролейного эфира было получено 12,5 г (71,0% от теории) моноэтилстаннилового эфира. Т. пл. 110–112°. Труднорастворим в петролейном эфире, ацетоне, нерастворим в воде.

4. Получение бис-трибутилстаннилового эфира итаконовой кислоты $\text{CH}_2=\text{C}[\text{COOSn}(C_4\text{H}_9\text{-}n)_3]\text{CH}_2\text{COOSn}(C_4\text{H}_9\text{-}n)_3$.

В колбу помещали 13,0 г (0,1 г-моля) итаконовой кислоты (т. пл. 162–164°), 60 мл бензола. Затем при постоянном размешивании ввели 59,6 г (0,1 г-моля) гексабутилдистанноксана. Реакция проходит со слабым разогреванием. Продукты реакции нагревали при 30° в течение часа, затем вакуумировали при 30–40 мм рт. ст. и температуре 40–50° до 1/2 объема. Добавили еще 60 мл бензола и продолжали вакуумирование до сухого остатка. Остаток перекристаллизовали из петролейного эфира или циклогексана. Было получено 49,6 г (70% от теории) бис-трибутилстаннилового эфира итаконовой кислоты. Т. пл. 58,5–61°. Растворим в эфире, хлороформе, горячем петролейном эфире, циклогексане, спирте и других органических углеводородах.

Таким методом были получены остальные производные цитраконовой и итаконовой кислот, физико-химические свойства которых, выход и данные анализа приведены в табл. 1.

Некоторые физико-химические свойства оловоорганических производных
цитраконовой и итаконовой кислот

№ п. п.	Формула	Т. пл., °C	C, %		H, %		Sn, %		Выход, %
			найде- но	вычисле- но	найде- но	вычисле- но	найде- но	вычисле- но	
1	Оловоорганические цитра- конаты $(C_2H_5)_3SnOOCCH=C(CH_3) \cdot$ $\cdot COOH$	110—112	39,69	39,46	6,17	6,00	34,94	35,43	71,0
2	$(C_2H_5)_3SnOOCCH=C(CH_3) \cdot$ $\cdot COOSn(C_2H_5)_3$	96—99	37,79	37,80	6,26	6,29	44,03	44,0	92,3
3	$(n-C_4H_9)_3SnOOCCH=C(CH_3) \cdot$ $\cdot COOH$	75—77	48,62	48,72	7,55	7,69	28,20	28,32	95,0
4	$(n-C_4H_9)_3SnOOCCH=C(CH_3) \cdot$ $\cdot COOSn(C_4H_9-n)_3$	65—68	49,70	49,20	8,46	8,26	33,15	33,46	96,0
5	Оловоорганические итако- наты $(C_2H_5)_3SnOOCCH_2-$ $-C(COOH)=CH_2$	105,0	39,54	39,43	6,00	6,02	35,40	35,44	85,0
6	$(C_2H_5)_3SnOOCCH_2-$ $C[COOSn(C_2H_5)_3]=CH_2$	96,0	38,10	37,84	6,31	6,35	43,35	44,0	80,0
7	$(n-C_4H_9)_3SnOOC-CH_2-$ $C(COOH)=CH_2$	99,0	49,23	48,72	7,80	7,70	29,00	28,32	42,0
8	$(n-C_4H_9)_3SnOOC-CH_2C \cdot$ $[COOSn(C_4H_9-n)_3]=CH_2$	58,5—62,0	49,61	49,18	8,31	8,26	32,69	33,52	70,0

5. Полимеризация бис-триэтилстаннилового эфира цитраконовой кислоты. 13 г бис-триэтилстаннилового эфира цитраконовой кислоты, 20 мл бензола и 0,05 г перекиси бензоила (или азо-динитрилизомасляной кислоты) помещали в ампулу из тугоплавкого стекла. Ампулу запаляли и нагревали в термостате 10 час. при 60—80°. При этом после испарения бензола образовался твердый, прозрачный полимер с т. разм. 120°.

6. Сополимеризация бис-триэтилстаннилового эфира цитраконовой кислоты со стиролом. В ампулу помещали 10 г бис-триэтилстаннилового эфира цитраконовой кислоты, 10 г стирола и 0,05 г азо-динитрил-изомасляной кислоты (или перекиси бензоила). Ампулу запаляли, нагревали в термостате 8 час. при 80°. Был получен твердый, прозрачный сополимер с т. разм. 135—140°.

7. Сополимеризация бис-триэтилстаннилового эфира итаконовой кислоты с метилметакрилатом. Ампулу с 10 г бис-триэтилстаннилового эфира итаконовой кислоты, 10 г метилметакрилата и 0,05 г перекиси бензоила нагревали в термостате 8 час. при 75°. Был получен твердый, прозрачный сополимер с т. разм. 125°.

Полимеры и сополимеры оловоорганических эфиров цитраконовой и итаконовой кислот обнаружили высокую фунгицидную и антимикробную активности.

Калининский государственный университет

Поступило
6 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. А. Кочкин, И. Н. Азербайев, Олово- и свинецорганические мономеры и полимеры, Алма-Ата, 1968. ² Д. А. Кочкин, В. Н. Котрелев и др., Высокомолек. соед., 1, 1507 (1959). ³ Д. А. Кочкин, И. С. Новодережкина и др., Тр. II Всесоюз. симпоз. по химии и физико-химии физиологически и оптически активных полимерных веществ, Рига, 1971, стр. 19. ⁴ Д. А. Кочкин, И. С. Новодережкина и др., Intern. Sympos. on Macromolecular Chemistry, IUPAC, Kinetics and Mechanism of Polyreactions. Preprints, 1, Budapest, 1969, p. 175. ⁵ И. Н. Азербайев, Д. А. Кочкин, Органические соединения олова и свинца, М., 1972.