

甲基丙烯酸甲酯

以外的

甲基丙烯酸甲酯

甲基丙烯酸甲酯以外的 甲基丙烯酸酯

R. S. CORLEY 原著

科学出版社

甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯

R. S. CORLEY 著

高国經 李有謨 譯

刘达夫 高国經 校

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街 117 号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經售

*

1958 年 9 月第一版

1958 年 9 月第一次印刷

(京)0001-3,580

書号: 1382 字數: 62,000

开本: 850×1168 1/32

印張: 2

統一書号: 13031·824

定价: (10) 0.40 元

R. S. CORLEY
ESTERS OF METHACRYLIC ACID
OTHER THAN METHYL METHACRYLATE

Interscience Publishers, Inc.

1951

內 容 介 紹

本書系“單體 (Monomers)”叢書的中譯本十四種單行本之一(單行本出齊後合成一冊叢書) 這些單體是用於製造塑料、合成橡膠及合成纖維等工業原料。本書扼要地敘述甲基丙烯酸各種酯類(甲酯除外,因另有關於甲酯的單行本)的單體實驗室及工業合成的方法,並根據實驗結果及參考文獻列舉甲基丙烯酸各種酯類的物理性質及分析方法。最後並介紹了它們的聚合方法和共聚物。

甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯

目 錄

一、 导言	1
二、 試驗室制备法	1
I. 酯化反应	2
1. 甲基丙烯酸鹽与鹵化烷的偶联反应	2
2. 鹵化甲基丙烯酰或甲基丙烯酸酐与醇的反应	3
II. 取代的異丁酸酯的消去反应	6
1. 消去水反应	6
2. 消去鹵化氫反应	7
3. 消去乙酸反应	7
4. 消去氮反应	8
III. 酯基轉移反应	8
IV. 其他方法	9
三、 工業制造法	9
I. 酯化反应	10
1. 甲基丙烯酸鹽与鹵化烷的偶合反应	10
2. 甲基丙烯酸酐或鹵化甲基丙烯酰与醇的反应	11
3. 甲基丙烯酸与鹵化烷的反应	12
4. 直接酯化反应	12
II. 被取代的異丁酸酯的消去反应	13
1. 消去水反应	13
2. 消去鹵化氫反应	14
3. 消去乙酸反应	15
4. 消去硫酸反应	15

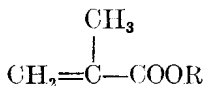
5. 消去醇反应	16
6. 消去水化二氧化硅反应	16
III. 酯基转移反应	17
IV. 自 2-甲基-2-羟丙腈开始的合成法	19
V. 其他合成法	20
四、分析方法	25
五、物理常数	25
六、毒性	45
七、聚合方法	45
八、共聚物	48
九、甲基丙烯酸酯的反应	51
I. 碳-碳双键的加成反应	51
II. 酯缩合反应	52
III. 其他反应	54
十、文献	56

甲基丙烯酸甲酯以外的甲基丙烯酸酯

R. S. 柯芮(Richard S. Corley)原著

一、導 言

甲基丙烯酸甲酯的化學已在該一章节中敘述。本文涉及的范围是甲酯以外的,其他單体的甲基丙烯酸酯,即



此处 $\text{R} \neq \text{CH}_3$ 。

本文中將介紹關於這些酯在化學方面的特殊細節,至於許多比較普遍性的問題,讀者可參考甲基丙烯酸甲酯一節的內容。

應該指出,直到最近在工業生產上有發展以前,關於甲基丙烯酸酯類的知識一直是相當模糊的,而且更甚於甲酯的情況;因此已發表的主要材料均記載於專利文件。在本文中搜集了1947年以前的文獻以及文獻上所提到的參考材料,但是對於那些缺乏足夠詳細的材料一般是分別地加以歸類或予以指出。

二、試驗室製備法

純粹試驗室性質的,並且一般地具有數據和有較詳細敘述的製備方法在本節中介紹。其他的製備方法則在第三節“工業製備法”中列舉,雖然其中有些方法可能並不具有工業上的價值。

由於1873年凱斯帕里(Caspary)和托倫士(Tollens)的研究工作,丙烯酸的甲酯、乙酯和丙酯是業已知道的。但第一個甲基丙烯酸酯直至1891年才見報導。這就是由奧瓦士(Auwers)和庫布勒(Köbner)所製備的乙酯^[1]。此後,陸續報導的酯的數目大量地增加,特別是羅姆和哈斯公司(Röhm & Haas Company),卜內門公司

(Imperial Chemical Industries Ltd.) 和杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours & Co.) 在 1936 年工業生产甲基丙烯酸酯的單体及其聚合物以后。本文列举了在文献中所記載的至少有沸点或熔点数据的酯, 总数为 113 个。二个主要的总结之一是由杜邦公司發表的文章^[2], 其中列举了 22 个酯; 另一是由帕拉魯得公司 (Polaroid Corporation) 领导进行战时研究的一个科学研究發展局 (O.S.R.D) 的报告, 其中列举了 68 个酯。后者给出了單体的沸点或熔点和折光率以及相对应的聚合物的折光率和相对色散度, 但仅对其中个别制备方法有詳細敘述。除这 113 个酯外, 还有未定物理常数的 46 个酯也已报导。因此, 总数是 159。这些酯及其物理常数列於第五节的表 3 和表 4 中。

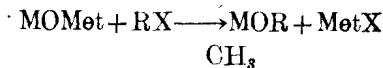
根据合成反应的最后步驟, 下面敘述的各个合成方法划分为二

种基本反应(1)酯化反应即 $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COO}-$ 和 R-基团間的任何方式的偶联反应, (2) 被取代的異丁酸酯类的消去反应。同时这二种反应还可以适当地加以細分。

I. 酯化反应

1. 甲基丙烯酸鹽与鹵化烷的偶联反应:

一般反应式是:



此处 M = 甲基丙烯酰基, $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CO}-$;

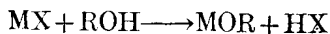
R = 有机物基团; X = 鹵素;

Ar = 芳烴基; Met = 單价金屬;

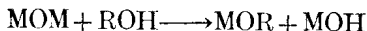
Me = 甲基; Et = 乙基; 所有温度都是以攝氏表示。

唯一的例子是奧瓦士和庫布勒首次制备的甲基丙烯酸乙酯^[1]。起始材料是甲基丙烯酸的鈣鹽, 先使之轉变成难溶的銀鹽, 再与过量的碘乙烷在乙醚中迴流。將乙醚溶液与碘化銀分离, 蒸發去乙醚。殘留油狀物經兩次蒸餾, 获得的产物为流动性的無色液体, 具有特殊的嗅味, 产率为 20%。

2. 卤化甲基丙烯酰或甲基丙烯酸酐与醇的反应：
一般反应式是：

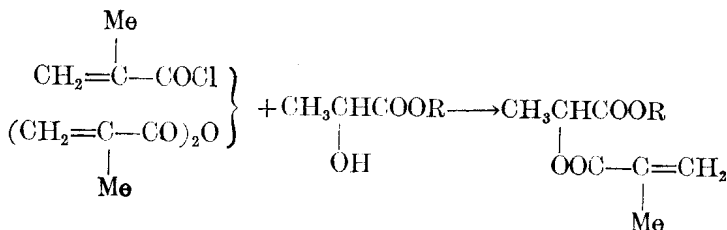


或



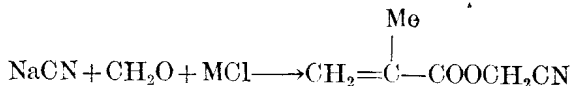
在修登-鮑曼 (Schotten-Baumann) 改进方法中經常用碱中和产物中的酸, 以促使反应趋於完全。

雷葆 (Reihberg), 迪克遜 (Dixon) 和斐雪 (Fisher)^[4] 利用此法制备了数种乳酸烷基酯的甲基丙烯酸酯。

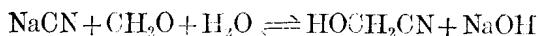


下列的乳酸酯已被轉化为甲基丙烯酸的衍生物(括号内的数字表示产率): R = 甲基 (46%), 正丁基 (77%), 異丁基 (66%), 乙基 (40%), 異丙基 (45%) 和 α -甲基丙烯基 (66%)。前三种酯是由徐徐地並在攪拌中加入 0.55 克分子甲基丙烯酰氯於 0.5 克分子乳酸烷基酯和 5 克氯化亞銅 (聚合反应的阻化剂) 中而制成 (上述作者記述制备甲基丙烯酰氯—— $b_{135} 50-52^\circ$ ——的产率为 75—80%)。反应混合物在室温放置 2 至 18 小时, 然后加热至 80—100° 經半小时至 3 小时。产物在有氯化亞銅或对苯二酚存在下蒸餾而分出。其他酯类均可用相同的方法制备之, 只是用甲基丙烯酸酐代替甲基丙烯酰氯, 並加入一滴硫酸作催化剂。即使經過長時間的加热, 这些反应均是較慢的並且进行不完全, 产物的分离和精制仍是有困难的。

摩累 (Mowry)^[5] 按下式反应曾制备甲基丙烯酸氰甲酯:

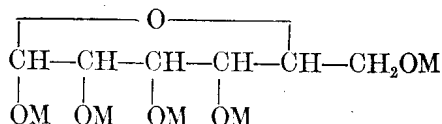


氰化鈉水溶液和甲醛相反应的結果正如羟基乙腈和氫氧化鈉一样:



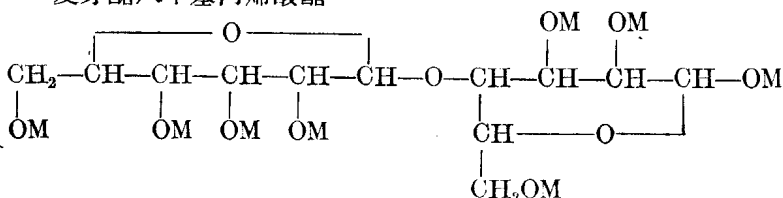
將 2.6 克分子的甲基丙稀酰氯加入 2.7 克分子的 37% 甲醛和 2.9 克分子的氰化鈉在 300 毫升水的溶液中进行反应。加料在 10° 进行，並在此温度維持一小时，反应即完全。处理反应混合物得产率为 58% 的酯。

屈特威(Treadway)和亞諾夫斯基(Yanovsky)^[6]制备了一些碳水化合物多甲基丙稀酰的衍生物，如葡萄糖五甲基丙稀酸酯，麦芽糖八甲基丙稀酸酯，糊精三甲基丙稀酸酯和淀粉三甲基丙稀酸酯。
葡萄糖酯



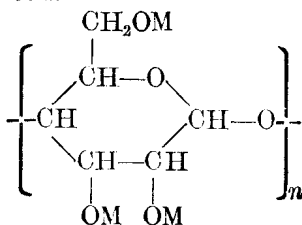
的制法是将 192 克甲基丙稀酸酐逐渐加入热至 65° 的 30 克葡萄糖在 150 克氮苯的溶液中，在加热和攪拌 3.5 小时后，产物自乙醇中结晶出来，得到 20 克的白色針状物，其熔点为 115°。單体狀的五酯能溶于乙醇、丙酮、苯和氯仿但不溶于脂肪族烴。

麦芽糖八甲基丙稀酸酯



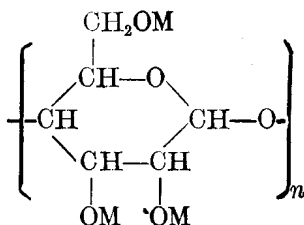
系由同样方法制得，为無定形状粉末。甲基丙稀酸含量的分析为 62.5%；計算值为 62.3%。

糊精三甲基丙稀酸酯



亦由同样手續合成,只是反应混合物須在95°C加热6小时。产物为無定形粉末,不溶於乙醇或脂肪族烴,但溶於大多数其他有机溶剂。

淀粉三甲基丙烯酸酯



是同样地在95°C加热7小时而制得。产物为無定形粉末,不溶於大多数溶剂,但微溶於氮苯和四氯乙烷。据說真正的取代量是每C₆淀粉單位平均有2.9个甲基丙烯酸酯基。所有这些产物經過短时间的加热或在室温放置於空气中均易於聚成交联聚合物。

其他碳水化合物酯已被哈屋斯(Haworth),格累哥利(Gregory)和惠琴斯(Wiggins)^[7]制得。所有这些酯都是將稍过量的甲基丙烯酸酰氯緩緩加入在碱性溶液中的碳水化合物的衍生物而制得。其他細节以及产率列於表1。

表1 一些碳水化合物衍生物的甲基丙烯酸酯

酯名	結構式	溶劑	产率
2, 5-两个甲基丙烯酸酯-1,4-3,6-失双水山梨醇	$\begin{array}{c} \text{OM} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{OM} \end{array}$	5N NaOH	41%
2, 5-两个甲基丙烯酸酯-1,4-3,6-失双水甘露醇	$\begin{array}{c} \text{OM} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{OM} \end{array}$	5N NaOH (於0°C)	33%
1, 6-两个甲基丙烯酸酯-2,3-4,5-两个次甲基甘露醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2 \\ \quad \\ \text{OM} \quad \text{OM} \end{array}$	5N NaOH	65%

續表 1

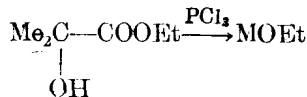
酯 名	結 構 式	溶 劑	产 率
1, 6-兩個甲基丙烯酸- 2, 4-3, 5-兩個次甲基 山梨醇	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OM} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{OM} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{-O} \end{array} $	氮 苯	—
1, 6-兩個甲基丙烯酸- 2, 4-3, 5-兩個苯亞甲基 山梨醇	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{O}-\text{CH}-\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CHCHCHCHCH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OM} \quad \text{O} \quad \text{OM} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	氮 苯	—
2, 3-兩個甲基丙烯酸- 4, 6-苯亞甲基- α -甲基 葡萄糖式	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CHCHCHCHCHOMe} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{OM} \quad \text{OM} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{CH}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	氮 苯	—

除了第一种酯以外,其余所有的酯在加热时变成坚硬、無色的、交联聚合物。

II. 取代的異丁酸酯的消去反应

1. 消去水反应:

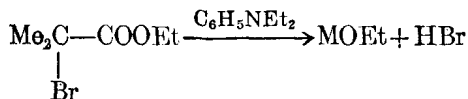
希里佛(Schryver)^[8]用过量兩倍的三氯化磷与 α -羟基異丁酸乙酯作用制得了甲基丙烯酸乙酯。



將三氯化磷逐滴加入酯中,使反应混合物緩慢地加热,直到由於分离出磷化合物而呈混濁。經過一次蒸餾以去除大部分磷化合物。使餾出液与稀碳酸鉀溶液振盪以去除殘留痕跡量的磷化合物,然后再蒸餾一次。

2. 消去卤化氢反应:

大多数的脱卤化氢反应是以溴化物进行的。从 α -溴异丁酸乙酯消去溴化氢制得了甲基丙烯酸乙酯^[9]。



酯与二乙基苯胺在蒸馏瓶中共热,加热的速度系使馏出物的温度保持在 110° 至 120° 间。

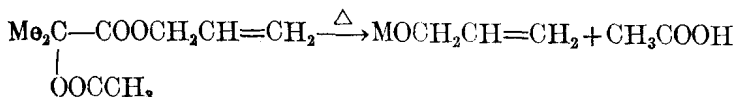
华尔登(Walden)^[10]使相应的 α -溴基异丁酸酯和二乙基苯胺加热制得了1,2-甲基丁醇的甲基丙烯酸酯。



溴代酯和二乙基苯胺加热沸腾5小时,产物以稀盐酸洗涤,干燥和蒸馏。荷普(Hope)和帕金(Perkin)^[11]使 α -溴异丁酸乙酯和氮苯加热制得甲基丙烯酸乙酯。150克溴代酯和200克氮苯的混合物在装有冷凝管的烧瓶内缓慢加热,直到发生剧烈的分解反应,然后将乙酯在大约10分钟内馏出,产率为30—35%。鲁齐卡(Ruzicka)^[12]用同样的方式制得甲基丙烯酸乙酯,但反应并不剧烈。使溴代酯和氮苯各50克的混合物加热至沸点,此后,反应热足够保持反应混合物在数分钟内继续沸腾。在重新加热到沸点并保持一短时间后,使乙酯在氮气保护下馏出。

3. 消去乙酸反应:

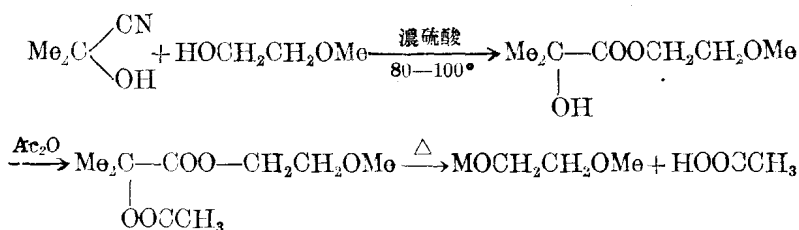
芮堡(Rohberg)、斐雪(Fisher)和史密斯(Smith)^[13]研究了乙酸酯的热解反应。他们使 α -乙酰基异丁酸丙烯酯的蒸气通过热至 475° 的派瑞克斯(Pyrex)玻璃管,流速为每分钟60滴(接触时间约4.7秒)进行热解反应,得到产率为75%的甲基丙烯酸丙烯酯。



在 500° (接触时间约12.5秒)热解相应的2-甲基丙烯酯可得产率为

73% 的甲 丙烯酸 2-甲基丙烯酸酯。作者曾記述 α -乙氧基異丁酸的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的热稳定性大於丁酯和 β -苯氧基乙酯, 但小於甲酯, 乙酯和苯酯。

本斯(Burns), 琼斯(Jones) 和利契(Ritchie)^[14] 自 2-甲基-2-羥丙腈和 β -甲氧基乙醇按照下式制得了甲基丙烯酸- β -甲氧基乙酯:



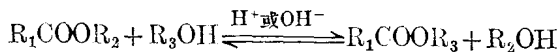
第一步和第二步的产率为 42%。热解反应在 450° 进行, 产率为 76%。甲基丙烯酸- β -苯氧基乙酯可以同样方式制得。前兩步的产率为 45%。热解的产率为 51%。

4. 消去氮反应:

巴刻(Barker)和斯金納(Skinner)^[15] 从 α -氨基酯消去氮获得低产率的甲基丙烯酸乙酯。 α -氨基異丁酸乙酯的氯化氮鹽与过量 10% 的亞硝酸鈉作用, 在 0°C 放置 10 小时, 然后在室温放置 24 小时, 乙酯的平均产率为 14%。其他产物为甲基丙烯酸, α -羥基異丁酸, α -乙氧基異丁酸, α -羥基異丁酸乙酯和不明結構的含氮殘渣。

III. 酯基轉移反应

酯基轉移(超量酯化)反应, 作为制取高級酯类的一种方法的重要性, 在最近数年来已不断增加; 这是由於出現了价廉且易於得到的甲基丙烯酸甲酯。即使反应平衡極有利於甲酯, 以致高級酯的产率較低, 但这个方法在目前仍是令人重視的。此反应正如直接酯化一样, 是反应平衡和一般酸~碱催化反应的事例。其一般反应式为:



惠特(White)曾报导用酯基轉移作用制得甲基丙烯酸正己酯和乙二醇的二甲基丙烯酸酯^[16]。2850 克甲基丙烯酸甲酯, 656 克正己醇, 20 克沉淀硫和 20 毫升濃硫酸在裝有范斯开(Fenske)柱的燒瓶中, 並

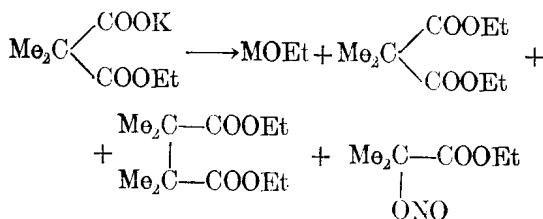
在無氧的氮气下迴流，直至柱頂溫度達 64—65°，可得產率為 83% 的甲基丙烯酸正丁酯。750 克甲基丙烯酸甲酯，100 克乙二醇，5 克濃硫酸和 50 克氫醌 (quinol, $O=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle \text{OH}$) 在 150° 加熱 5 小時即得 1,2-兩個甲基丙烯酸基乙烷。其產率為 46%。

斯達尼柯夫 (Stadnikoff) 借格里納得 (Grignard) 試劑的催化作用製備甲基丙烯酸的正丁酯和仲丁酯^[17]。由 19 毫升溴乙烷在 100 毫升乙醚中製成溴化乙鎂，再緩緩加入 23 毫升仲丁醇於 50 毫升乙醚的溶液中，接着再加入 26.7 毫升甲基丙烯酸甲酯。經過十二小時迴流後，反應混合物按照通常方法處理，得到產率為 65% 的仲丁基酯。以同法用正丁醇，可得產率為 71% 的甲基丙烯酸正丁酯。

IV. 其他方法

曼尼赫 (Mannich) 和里舍脫 (Ritser) ^[18] 自甲基丙二酸一乙酯，二乙胺和甲醛的作用製得甲基丙烯酸乙酯。21 克酸性酯，10 克二乙胺和 13 克 30% 的甲醛水溶液在冷卻時混合並放置之。處理反應混合物得 12 克 (87%) 甲基丙烯酸乙酯。

費赫特 (Fichter) 和斯坦因布赫 (Steinbuch) ^[19] 發現在有硝酸鉀存在下電解二甲基丙二酸一乙酯的鉀鹽得到甲基丙烯酸乙酯，二甲基丙二酸二乙酯，四甲基丁二酸二乙酯和 α -羥基異丁酸乙酯的亞硝酸鹽：



三、工業製造法

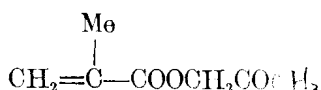
本節是按照合成反應的最後步驟劃分為與第二節同樣的類別，不同之處是將從 2-甲基-2-羥丙腈開始的合成方法劃出為單獨的一類。這樣處理是由於這些製備方法 (例如，通常的大規模製備甲基丙

烯酸甲酯)常常涉及几个反应在一个步骤中进行。在此处最后的步骤并不能很好地弄清楚,虽然从一些试验证据中可以看出大多数的情况是甲基丙烯酰胺的醇解反应。所提到的产物的物理性质均列于第五节的表 3 中。

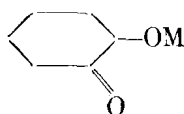
I. 酯化反应

1. 甲基丙烯酸酯和卤化烷的偶合反应:

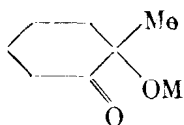
此法已被用于从各种 β -氯酮制备相应的甲基丙烯酸酯^[20]。制备甲基丙烯酸酯的详细程序介绍如下:以 88 克氢氧化钠和 2 克对苯二酚在 800 毫升的水溶液中与 200 克甲基丙烯酸甲酯共热 40 分钟进行皂化反应。在以缓和的蒸馏除去甲醇后,回流钠盐溶液并加以搅拌,同时在 30 分钟的时间内加入氯丙酮。加热 50 分钟以后,分离出有机物层,用水洗涤,干燥和分馏之,得到 71 克甲基丙烯酸基丙酮。



甲基丙烯酸环己酮-[2]酯,



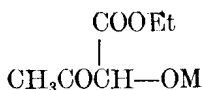
甲基丙烯酸 2-甲基环己酮-[2]酯,



和甲基丙烯酸丁酮-[2]酯,



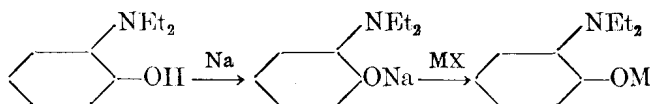
均可由同样方法制备之。3-甲基丙烯酸基丁酮-[2]酯 $\begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{CH}_3\text{COCHOM} \end{array}$ 以同样方式制备,产量为 57.7 克,不同之处为不用对苯二酚而以 2 克 N, N'-二苯基对次苯二胺代替之。3-甲基丙烯酸基-3-乙酯基丙酮-[2],



生成后和未反应的相应的氯化物成为混合物,在8毫米汞柱时产物的沸点为60—80°。

2. 甲基丙烯酸酐或氯化甲基丙烯酰与醇的反应:

这类反应大多数是在反应混合物中加入碱或有机碱以促使反应趋于完全。其中有一例,羟基钠盐可由单独的步骤先行制成^[21]。在对二氧陆圆中,2-二乙胺基环己醇与金属钠作用生成钠盐,然后加入甲基丙烯酰氯即得相应的酯:



关于制备甲基丙烯酸酯类的一个杜邦公司的专利^[22],举出甲基丙烯酸的苯酚酯,邻甲苯基酚酯和对环己酚酯以及间苯二酚二甲基丙烯酸酯等的制备作为例子。这些酯是由使相应的酚与甲基丙烯酰氯加热而制得的。这里并未加入碱以吸收反应时放出的盐酸,酚类本身起了阻聚的作用。

氰甲醇 HOCH_2CN , 2-氰乙醇 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 和 2-氰丙醇 $[\text{2}]$ $\text{Me}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CN} \\ \text{OH} \end{array}$ 的甲基丙烯酸酯是由在叔胺存在下使氰基醇与甲基丙烯酰氯反应而制得的^[23]。上述第一个反应物是甲醛的偕氰醇(见参考文献5)第三个反应物是2-甲基-2-羟丙醇。

一个最近的专利^[24]描述了甲基丙烯酸 2,2,2-三氟乙酯。31.8克 2,2,2-三氟乙醇 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 32 克甲基丙烯酰氯在 80—90° 迴流三小时。加入痕量的苯连三酚以抑止聚合反应,而不加入任何碱。分餾反应混合物,收集沸点在 130° 以下的餾分,洗滌,干燥。再次蒸餾即得純产物。这是文献中記述的唯一的氟代醇的甲基丙烯酸酯。

甲基丙烯酸 1-(鄰-氯苯基)-乙酯的制备是在 50—60° 使鄰-氯苯基甲基甲醇,甲基丙烯酸酐和过量的氮苯加热数小时,并有铜存在作为聚合反应的抑止剂。