

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИАЛЬДЕГИДОВ

**Ю. В. Митин, Ю. Н. Саванов, Г. П. Власов,
М. М. Котон**

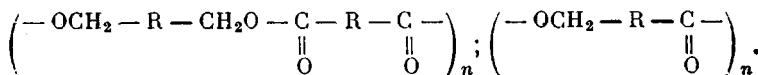
Работами Тищенко [1] показано, что альдегиды под влиянием этилата алюминия в отсутствие воды образуют сложные эфиры



Однако в дальнейшем различные исследователи изучали реакцию Канницаро—Тищенко в водной, водно-спиртовой или спиртовой средах; вопрос же о проведении реакции Канницаро в безводной среде мало затрагивался в литературе [2].

Цель нашей работы состоит в применении реакции Канницаро в безводной среде для полимеризации диальдегидов [3].

Можно ожидать, что диальдегиды, согласно приведенной выше схеме, в присутствии алкоголятов алюминия будут образовывать полимеры, строение которых будет сходным со строением полиэфиров, полученных поликонденсацией либо двухосновных кислот с гликолями, либо оксикислот:



Нами были синтезированы и заполимеризованы терефталевый, изофталевый, 2,5-диметилтерефталевый альдегиды и 4,4'-диформилдифенил. Синтез первых трех диальдегидов проводили по литературным данным, 4,4'-диформилдифенил получали по методу Соммле.

Таблица 1

Полимеризация терефталевого альдегида
в присутствии этилата алюминия
при 140°

Концентрация этилата алюминия, вес. %	Выход полимера, %	Время полимериза- ции, часы
0,6	0,45	65
1,2	8,3	65
3,6	60,5	0,5
3,6	81,0	2
3,6	93,0	4
3,6	99,5	8
3,6	99,9	65

Диальдегиды полимеризовали в блоке при температурах на 10—15° выше температуры плавления соответствующих диальдегидов. Полученные полимеры представляют собой прозрачные желтоватые блоки, по внешнему виду напоминающие полистирол. Все полидиальдегиды, за исключением поли-4,4'-диформилдифенила, растворимы в хлороформе, диметилформамиде и крезоле. Температуры плавления полимеров приведены в табл. 2. Характеристическая вязкость полученных продуктов изменяется в широких пределах в зависимости от концентрации катализатора, температуры полимеризации и т. д. Молекулярный вес отдельных образцов политефталевого альдегида составляет 100—120 тысяч (измерено методом светорассеяния).

Скорость полимеризации диальдегидов сильно зависит от концентрации катализатора; так, из табл. 1 видно, что при увеличении концентра-

ции этилата алюминия втрое выход полимера увеличился более чем в 10 раз.

Из табл. 1 также видно, что процесс полимеризации практически заканчивается за 4—5 час. при концентрации катализатора 3,6 %. Кроме этилата алюминия в качестве катализатора полимеризации терефталевого альдегида были испытаны изопропилат и фенолят алюминия. Найдено, что изопропилат алюминия не обладает каталитической активностью, а фенолят алюминия по своей активности гораздо слабее этилата алюминия. Для изучения строения политефталевого альдегида его омыляли спиртовой щелочью. В результате омыления получены терефталевая кислота, *n*-оксиметилбензойная кислота и другие продукты, которые изучаются. Однако делать окончательные заключения о строении полимеров диальдегидов еще не представляется возможным.

Экспериментальная часть

Синтез диальдегидов. Полученные по литературным данным диальдегиды имели следующие т. пл.: терефталевый 115—116° (115—116° [5]), изофталевый 89° (89—90° [6]), 2,5-диметилтерефталевый 101° (102—103° [7]). 4,4'-Диформилдифенил получали по Соммле из 4,4'-бис(хлорметил)дифенила. 2 г 4,4'-бис(хлорметил)дифенила растворяют в 10 мл хлороформа, полученный раствор добавляют к раствору 3 г уротропина в 50 мл хлороформа и смесь кипятят 5 час. Выпавшую соль отфильтровывают и растворяют в 60 мл 60 %-ного этилового спирта; раствор кипятят 3 часа и затем отгоняют спирт. Выпавшие кристаллы отсасывают и перекристаллизовывают из водного спирта; выход 1 г (67 % от теоретического), т. пл. 144—145° (по литературным данным т. пл. 145° [8]).

Полимеризация диальдегидов. В ампулу помещают 1,5—2 г тщательно очищенного терефталевого альдегида. Все дальнейшие операции проводят в атмосфере азота, свободного от кислорода и влаги. Ампулу откачивают до остаточного давления 0,5—1 мм и заполняют азотом (операцию повторяют дважды). Затем из сосуда Шленка в ампулу вводят раствор этилата алюминия в ксиоле в количестве, указанном в табл. 1. После прибавления раствора катализатора растворитель полностью отгоняют, ампулу заполняют азотом и отпаивают. Полимеризацию проводили в термостате, температуру в котором поддерживали с точностью до $\pm 1^\circ$. В результате полимеризации получают светло-желтые прозрачные блоки, растворимые в хлороформе, диметилформамиде и крезоле. После осаждения полимера метанолом получают белый хлопьевидный порошок. Аналогичным способом были заполимеризованы изофталевый, 2,5-диметилтерефталевый альдегиды и 4,4'-диформилдифенил, полимер которого, в отличие от первых трех полидиальдегидов, растворяется лишь в горячем диметилформамиде; при охлаждении поли-4,4'-диформилдифенил выпадает из раствора. Условия полимеризации диальдегидов и температуры плавления полимеров представлены в табл. 2.

Таблица 2

Условия полимеризации диальдегидов и температуры плавления полученных полимеров.

Диальдегид	Температура полимеризации, °C	Концентрация этилата алюминия, %	Время полимеризации, часы	Выход полимера, %	Температура плавления полимера, °C
Терефталевый	120	3,0	6	99,7	120
Изофталевый	95	3,0	2	91,4	80
2,5-Диметилтерефталевый	110	3,6	8	41,0	149
4,4'-Диформилдифенил	180	3,5	0,5	90,0	250

Была сделана попытка полимеризовать полученные диальдегиды в бензоле и толуоле при 80°. Сразу же после начала полимеризации полимер начинает выпадать из раствора. Исследования показали, что полимер образуется с меньшим выходом, а молекулярный вес полимера значительно ниже, чем при блочной полимеризации.

Омыление политефталевого альдегида. Для изучения строения политефталевого альдегида 3 г последнего омылили спиртовой щелочью. Из продуктов омыления было выделено 0,95 г терефталевой кислоты (характеризована в виде диметилового эфира), 1,50 г α -оксиметилензойной кислоты и 0,60 г прочих продуктов.

Выходы

- Показана возможность получения полимеров из диальдегидов в присутствии этилата алюминия.
- Получены полимеры терефталевого, изофталевого, 2,5-диметилфталевого диальдегидов и 4,4'-диформилдифенила.
- Найдено, что полимер терефталевого альдегида имеет мол. вес 100—120 тысяч.

Поступила в редакцию
23 I 1960

ЛИТЕРАТУРА

- В. Е. Тищенко, ЖРХФО, 31, 805, 1899; 38, 394, 1906.
- W. C. Chlld, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc., 45, 3013, 1923; 47, 798, 1925.
- Ю. В. Митин, Авт. свидетельство № 118818, 1959.
- Синтезы органических препаратов (под ред. Б. А. Казанского), т. 3, Изд. ин. лит., 1952, стр. 397.
- Синтезы органических препаратов, т. 6. Изд. ин. лит., 1956, стр. 78.
- J. H. Wood, C. C. Tung, M. A. Pergg, R. E. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., 72, 2992, 1950.
- F. Ullman, G. M. Meyer, O. Loewental, Liebigs Ann., 332, 76, 1904.

POLYMERIZATION OF DIALDEHYDES

Ю. В. Митин, Ю. Н. Сазанов, Г. П. Власов, М. М. Котон

Summary

In the presence of aluminum ethylate in an anhydrous medium dialdehydes easily form polymers in good yields (up to 99%). The polymerization temperature is 10—15° above the melting point of the respective dialdehyde. Terephthalic, isophthalic, and 2,5-dimethylterephthalic aldehydes and 4,4'-diformyldiphenyl were polymerized. The resultant polymers are transparent, yellowish blocks, soluble, with the exception of poly-4,4'-diformyldiphenyl in chloroform, dimethylformamide and cresol. Reprecipitated polydialdehydes are white powders. Melting points: polyterephthalic aldehyde, 120°; polyisophthalic aldehyde, 80°; poly-2,5-dimethylterephthalic aldehyde, 140°; and poly-4,4'-diformyldiphenyl, 250°.

A polymer of terephthalic aldehyde was obtained with molecular weight 100000—120000. Saponification of polyterephthalic aldehyde yielded terephthalic and p-hydroxymethylbenzoic acids.