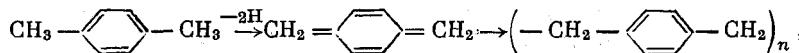


О ПРИМЕНЕНИИ РЕАКЦИИ ВЮРЦА К СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРОВ
ТИПА ПОЛИКСИЛИЛЕНА

I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ С БИС-ХЛОРМЕТИЛЬНЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Е. П. Мельникова, А. А. Ваншигейт, М. Г. Краковяк,
Л. В. Кухарева*

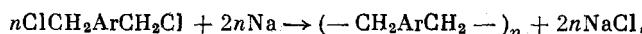
Поли-*n*-ксилилен, как показали недавно Шварц [1] и другие авторы [2—3], может быть получен путем дегидрирования *n*-ксиола при высокой температуре и образуется в результате реакции промежуточного хиноидного углеводорода *n*-ксилилена при его переходе в жидкое состояние:



Этим путем удалось получить также некоторые аналоги поли-*n*-ксилилена, подвергая пиролизу 1,4-диметилнафталин и ряд производных *n*-ксиола, содержащих в ядре, кроме двух метильных групп в положении 1,4, заместители (например CH_3 , C_6H_5 , F, Cl) в других положениях. При этом, как и в случае поли-*n*-ксилилена, было доказано промежуточное образование летучих *n*-хиноидных мономеров, переходивших при действии йода в соответствующие дийодиды. Однако попытки синтеза углеводородов того же типа путем пиролиза 2,6-диметилнафталина и 4,4'-диметилдифенила не увенчались успехом, несмотря на то, что и в этих случаях не исключалась возможность образования промежуточных хиноидных мономеров. Что же касается *m*-ксиола, из которого хиноидный мономер вообще не мог образоваться, то его дегидрирование привело лишь к образованию димера монорадикала *m*-ксилила.

Таким образом, способ получения полимеров типа $(-\text{CH}_2\text{ArCH}_2)_n$, где Ar — двухвалентный ароматический радикал, путем пиролиза диметильных производных ароматических углеводородов, по-видимому, применим лишь в тех случаях, когда исходный углеводород может переходить в условиях дегидрирования в достаточно термостойкий хиноидный мономер, подвергающийся в дальнейшем полимеризации. Однако этот способ не пригоден в тех случаях, когда промежуточный хиноидный мономер не стоек в условиях пиролиза или вообще не может образоваться, как, например, в случае *m*-ксиола или производных дифенилметана, содержащих метильные группы в двух разных ароматических ядрах, не связанных между собой непосредственно. Поэтому для получения полимеров строения $(-\text{CH}_2\text{ArCH}_2)_n$ с различным расположением CH_2 -групп в ароматическом ядре и полимеров типа $(-\text{CH}_2\text{ArCH}_2\text{ArCH}_2)_n$ и т. п. необходимо располагать более общим методом синтеза, принципиально отличающимся от метода пиролиза.

Одним из таких общих способов синтеза указанных полимеров могла явиться реакция взаимодействия металлического натрия с бис-хлорметильными производными ароматических углеводородов



т. е. реакция Вюрца. Однако эта реакция, открытая более 100 лет назад, редко использовалась для синтеза полимерных углеводородов.

Реакцию Вюрца для синтеза полимерных нормальных парафинов состава $H[(CH_2)_{10}]_xH$ с молекулярным весом до 1300 из декаметилендибромида впервые применили Франке и Кинбергер [4] и позднее Каузерс [5], а к синтезу так называемых полифенилов из дигалоидбензолов Гольдшмидт [6], а затем Якобсон [7] и Голдфингер [8, 9], причем полученные полимеры содержали много галоида и, по-видимому, имели разветвленное строение. Что касается полимеров типа поли-*n*-ксилилена, то их синтез из дибромида *n*-ксилилена и металлического натрия был впервые осуществлен Якобсоном [7], получившим при этом нерастворимые и неплавкие продукты, а из дихлорида — Брауном и Фартингом [10]. Последние авторы нашли, что хлористый *n*-ксилилен бурно реагирует с металлическим натрием в кипящих ксиоле и диоксане с образованием лишь частично растворимых полимеров состава $(-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-)_n$ и что, судя по рентгенограммам, эти полимеры кристалличны и по структуре сходны с поли-*n*-ксилиленом, полученным путем пиролиза.

Как показал Мюллер [11], реакцию Вюрца можно проводить также в гомогенной среде, если пользоваться вместо металлического натрия продуктом его присоединения к нафталину или к тетрафенилэтилену и вести реакцию в тетрагидроуране или в диметиловом эфире гликоля при низких температурах, вплоть до -80° . Это видоизменение реакции Вюрца было использовано Оспосом с сотрудниками [3] для синтеза поли-*n*-ксилилена из хлористого *n*-ксилилена при -30° и -60° , причем в этих условиях был получен полимер, растворявшийся в высококопящих растворителях с образованием низковязких растворов. Однако, как было недавно показано нами [12], растворимый поли-*n*-ксилилен может быть получен гораздо проще, если вести реакцию дихлорида с металлическим натрием в диоксане при комнатной температуре, причем реакция хорошо поддается регулированию и дает высокие выходы полимерного *n*-ксилилена. Как видно из описываемых ниже опытов, в этих условиях металлический натрий легко реагирует также со многими другими *бис*-хлорметильными производными ароматических углеводородов, приводя к образованию полимерных углеводородов, содержащих ароматические ядра в цепи, в том числе и таких, которые не могут быть получены методом пиролиза.

Экспериментальная часть

Для синтеза полимерных углеводородов типа поли-*n*-ксилилена были использованы *бис*-хлорметильные производные бензола, *n*- и *m*-ксиолов, дифенила, дифенилметана и нафталина, строение и температура плавления которых указаны в табл. 1.

Все приведенные дихлориды были получены хлорметилированием соответствующих углеводородов по разработанным или усовершенствованным нами методам [21, 22]; они имели после очистки надлежащий состав и температуру плавления, близкие к указанным в литературе, и представляли собой индивидуальные соединения. Исключением являлось лишь *бис*-хлорметильное производное нафталина, которое, по-видимому, являлось трудноразделимой смесью 1,4- и 1,5-*бис*-(хлорметил)нафталинов, ранее описанной в литературе [19, 20].

Условия образования и состав полимеров. Реакцию *бис*-хлорметильных производных с металлическим натрием проводили в атмосфере чистого азота в колбе емкостью 250 мл, соединенной при помощи шлифов с холодильником, термометром, трубкой для ввода азота и механической мешалкой. В качестве среды для реакции были испытаны *n*-октан и ксиол, но обычно опыты вели в среде тщательно очищенного диоксана [23],

Таблица 1

бис-Хлорметильные производные ароматических углеводородов

| Название | Строение | Т. пл., °С | |
|--|--|------------|------------------------------|
| | | Найдено | По литературным данным |
| <i>n</i> -бис-(Хлорметил) бензол (хлористый <i>n</i> -ксилиен) | <chem>ClCH2C1=CC=CC=C1Cl</chem> | 99—100 | 100,5 [13] |
| 2,5 бис-(Хлорметил)-1,4-диметилбензол | <chem>ClCH2C1=CC(C)=CC=C1Cl</chem> | 132—133 | 133 [14] 134 [15] |
| 4,6 бис-(Хлорметил)-1,3-диметилбензол | <chem>ClCH2C1=CC(C)=CC=C1Cl</chem> | 98—99 | 99 [14] |
| 4,4'-бис-(Хлорметил)-дифенилметан | <chem>ClCH2C1=CC=CC=C1Cl-C2=CC=CC=C2Cl</chem> | 109—110 | 108 [16] 110 [17] |
| 4,4'-бис-(Хлорметил)-дифенил | <chem>ClCH2C1=CC=CC=C1Cl-C2=CC=CC=C2Cl</chem> | 144—145 | 136 [18] |
| бис-(Хлорметил)нафталин (1,4+1,5) | <chem>ClCH2C1=CC=CC=C1Cl + ClCH2C2=CC=CC=C2Cl</chem> | 126—129 | 130—145 [19] 130—140 [20] |

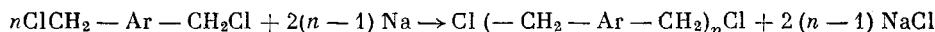
что позволяло проводить реакцию при комнатной температуре [12]. Металлический натрий (в количестве 4—8 г) распавляли в 25—50 мл кипящего диоксана и диспергировали до диаметра частиц ~0,5 мм путем интенсивного размешивания и последующего охлаждения полученной взвеси до 15°. Затем к последней при размешивании добавляли бис-хлорметильное соединение (в виде раствора в диоксане) (1 моль на 5 г-атом Na), что вызывало быстрое потемнение поверхности натрия и постепенное повышение температуры смеси. Во время поликонденсации, которую проводили обычно при 20—25°, температуру среды поддерживали на этом уровне периодическим охлаждением раствора вплоть до полного прекращения самопроизвольного разогревания смеси. Нерастворимые в диоксане полимеры постепенно выделялись на поверхности гранул металлического натрия в виде корки.

По окончании реакции смесь выливали в метанол, охлажденный раствором твердой углекислоты в ацетоне, для уничтожения непрореагированного натрия, после чего полимер подвергали многократным промывкам горячей водой при перемешивании до нейтральной реакции на фенол-фталеин и до отрицательной реакции на ион хлора и, наконец, длительно экстрагировали кипящим ацетоном до полного удаления непрореагированного дихлорида и других легко растворимых примесей. В табл. 2 приведены результаты этих опытов, состав полученных полимеров и их рациональные названия. Из этой таблицы видно, что в опытах 1—6, проведенных в присутствии избытка натрия, а именно при 2,5-кратном

его количестве по сравнению с требуемым для полного отщепления галоида от дихлорида, реакция протекала при 20–25° с умеренной скоростью и практически прекращалась через 2–3 часа, причем выход полимера варьировал (в зависимости от природы дихлорида) от 56 до 84% от теоретического.

Полученные полимеры после их обработки горячей водой и ацетоном представляли собой белые порошки, большей частью вовсе или почти не содержащие галоида (в случае растворимых полимеров, опыты 1–4) или содержащие до 2,8% хлора в случае производных дифенила и нафталина, отличавшихся нерастворимостью в высококипящих растворителях (α -бромнафталин, бензилбензоат и др.), и, видимо, представлявших собой трехмерные полимеры.

При взаимодействии металлического натрия с дихлоридами по уравнению



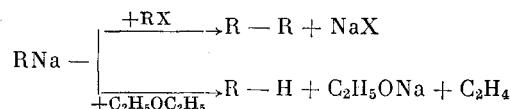
следовало ожидать образования линейных полимеров с атомами галоида на концах цепи. Поэтому его отсутствие в некоторых полимерах можно было приписать либо их циклизации в результате внутримолекулярного отщепления галоида на известной стадии поликонденсации или же иным побочным реакциям.

При действии металлического натрия на разбавленные растворы бромистого *n*-ксилилена Бекеру [24] удалось получить немного кольчатых полимеров, а именно димер и тример. Последние, наряду с диксилилом, были выделены также из растворимой в хлороформе фракции поли-*n*-ксилилена, полученного методом пиролиза, и содержавшейся в нем в количестве 14% [2]. В поли-*n*-ксилилене, полученном нами из хлористого *n*-ксилилена и металлического натрия в диоксане, мы обнаружили при обработке кипящим хлороформом наличие лишь 4% низкомолекулярных компонентов и, следовательно, он мог содержать ди- и тример лишь в незначительных количествах. Что же касается циклов очень большого размера, то их образование в применявшихся нами достаточно концентрированных растворах дихлорида в диоксане практически исключалось вследствие малой вероятности замыкания больших колец в этих условиях [25]. Поэтому отсутствие галоида в полученных нами растворимых полимерах следовало объяснить иными реакциями, которые могли протекать либо в процессе образования полимера или же при его последующей обработке, например, при уничтожении содержащегося в нем избыточного натрия метанолом, в результате замещения в полимерном дихлориде галоида на водород.

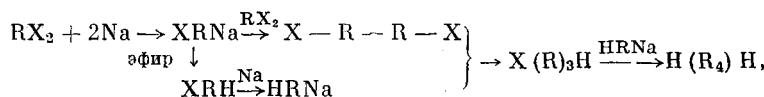
Возможность восстановления полимерных дихлоридов до углеводородов состава $\text{H}[\text{CH}_2\text{ArCH}_2]_n\text{H}$ при уничтожении избыточного металлического натрия была подтверждена следующим опытом: к раствору *bис*(хлорметил)-*m*-ксилона в смеси диоксана с метанолом, охлажденному смесью твердой углекислоты и ацетона, добавляли при размешивании мелкозернистый металлический натрий в том виде, в каком он получался при диспергировании в кипящем диоксане в опытах синтеза полимеров. После окончания реакции натрия с метанолом и его перехода в раствор в виде алкоголята смесь разбавляли водой, выпавший осадок отфильтровывали и в фильтрате, после его подкисления азотной кислотой, количественно определяли содержание ионов хлора аргентометрически. Опыт показал, что в этих условиях, вследствие восстановления дихлорида, ~80% галоида дихлорида переходит в ионную форму. В случае полимерных продуктов поликонденсации, выделяющихся в твердом виде на поверхности гранул металлического натрия, реакция последнего с метанолом происходит менее энергично, так как гранулы натрия окружены коркой полимера, затрудняющей их взаимодействие с метанолом. Вместе с тем нахождение натрия внутри полимерной оболочки создает bla-

годприятные условия для восстановления полимерных дихлоридов при взаимодействии натрия с метанолом, поскольку натрий находится в тесном контакте с конечным продуктом поликонденсации, еще сохранившим на концах цепи атомы галоида.

Наряду с этой реакцией, однако, не исключается вторая, на которую указывал еще Каузерс [5], рассматривая причину образования нормальных парафинов при взаимодействии металлического натрия с эфирным раствором декаметилендибромида. Как показал ранее Шорыгин, первой фазой реакции Вюрца является образование Na -органического соединения RNa , которое, реагируя с галоидным алкилом, дает углеводород $\text{R} - \text{R}$, но может также вступать во взаимодействие с эфиrom с образованием углеводорода $\text{R} - \text{H}$, т. е. продукта восстановления галоидного алкила:



По мнению Каузерса [5] последняя реакция является причиной образования нормальных парафинов состава $\text{H}[(\text{CH}_2)_{10}]_n\text{H}$ из декаметилендибромида и металлического натрия. В эфирном растворе имеют место следующие превращения:



где $\text{R} = (\text{CH}_2)_{10}$, $\text{X} = \text{Br}$.

Следовательно, согласно этой гипотезе дигалогенид XRX сначала реагирует с натрием с образованием галоидсодержащего натрийорганического соединения XRNa , которое, взаимодействуя с эфиrom, переходит в алкилгалогенид XRH , дающий, в свою очередь, натрийалкил HRNa . Взаимодействие последнего с полимерным дигалогенидом $\text{X}(\text{R})_n\text{X}$ приводит к образованию линейного полимера $\text{HR} - (\text{R})_n - \text{RH}$, т. е. нормального парафина (где $\text{R} = (\text{CH}_2)_{10}$), вследствие чего дальнейший рост цепи прекращается и конечный продукт не содержит галоида. Аналогичными превращениями можно объяснить также образование полимерных углеводородов типа $\text{H}[\text{CH}_2\text{ArCH}_2]_n\text{H}$ при действии металлического натрия на бис-хлорметильные производные ароматических углеводородов в диоксане.

Наличием промежуточных натрийорганических соединений в реакционной смеси можно объяснить также образование в тех же условиях нерастворимых (трехмерных) полимеров из дихлорметильных производных нафталина и дифенила в результате металлации линейных полимеров и последующего взаимодействия продуктов металлации с исходными или полимерными дихлоридами. С трехмерной структурой этих полимеров, по-видимому, связано более высокое содержание в них хлора, взаимодействие которого с реагентами в данном случае должно затрудняться.

Из изложенного следует, что определение молекулярного веса рассматриваемых полимеров химическим методом, т. е. по содержанию в них хлора, не представлялось возможным, поскольку концевые хлорметильные группы полимера подвергались в процессе удаления непрореагировавшего натрия частичному или полному восстановлению. Поэтому условия получения легко растворимого полимера (см. опыт 3, табл. 2), из бис-(хлорметил)-*m*-ксилола были нами видоизменены так, чтобы к концу реакции смесь не содержала металлического натрия. Для этого в опыте 3а реакцию вели сначала как обычно, т. е. в присутствии избытка натрия, после чего к реакционной смеси постепенно добавляли раствор исходного дихлорида в диоксане до тех пор, пока общее количество дихлорида не превысило в 1,5 раза рассчитанное по введенному натрию. Затем реак-

Таблица 2

Поликонденсация бис-хлорметильных производных ароматических углеводородов при 20—25° в диоксане в присутствии металлического натрия

| Название дихлорида | Состав исходной смеси | | | Общая продолжительность реакции, часы | Выход полимера, % от теоретического | Состав полимерного звена —CH ₂ —Ar—CH ₂ — | Состав полимера, % | | | | | Рациональное название полимера | | | | |
|---|-----------------------|-----------|-------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--|--------------------|------|---------|------|------|--|--|--|--|--|
| | Диоксан, мл | Натрий, г | Дихлорид, г | | | | Вычислено | | Найдено | | | | | | | |
| | | | | | | | С | Н | С | Н | Cl | | | | | |
| <i>n</i> -бис-(Хлорметил)бензол (хлористый <i>n</i> -ксилилен) (опыт 1) | 150 | 11,5 | 17,5 | 2,2 | 82 | C ₆ H ₈ | 92,26 | 7,74 | 92,10 | 8,03 | 0 | Поли- <i>n</i> -диметиленбензол (поли- <i>n</i> -ксилилен) | | | | |
| 2,5-бис-(Хлорметил)-1,4-диметиленбензол (опыт 2) | 100 | 7,6 | 13,4 | 3,0 | 61 | C ₁₀ H ₁₂ | 90,85 | 9,15 | 90,02 | 9,39 | 0,24 | Поли-2,5-диметилен-1,4-диметиленбензол | | | | |
| 4,6-бис-(Хлорметил)-1,3-диметиленбензол (опыт 3) | 100 | 7,6 | 13,4 | 4,0 | 50 | C ₁₀ H ₁₂ | 90,85 | 9,15 | 89,97 | 9,35 | 0 | Поли-4,6-диметилен-1,3-диметиленбензол | | | | |
| То же (опыт 3а) | 200 | 7,6 | 50 | 17 | 58 ¹ | C ₁₀ H ₁₂ | 90,85 | 9,15 | 90,16 | 9,21 | 0,97 | То же | | | | |
| 4,4'-бис-(Хлорметил)дифенилметан (опыт 4) | 50 | 3,8 | 8,75 | 3,5 | 80 | C ₁₂ H ₁₄ | 92,74 | 7,26 | 92,19 | 7,47 | 0 | Поли-4,4'-диметилендифенилметан | | | | |
| 4,4'-бис-(Хлорметил)дифенил (опыт 5) | 50 | 3,8 | 8,3 | 2,0 | 68 | C ₁₄ H ₁₂ | 93,29 | 6,71 | 90,90 | 6,76 | 2,82 | Поли-4,4'-диметилендифенил | | | | |
| бис-(Хлорметил)нафталин (1,4+1,5) (опыт 6) | 100 | 7,6 | 15,0 | 6,0 | 84 | C ₁₂ H ₁₀ | 93,46 | 6,54 | 90,87 | 6,77 | 2,62 | Полидиметиленнафталин (1,4+1,5) | | | | |

¹ Считая на натрий.

цию вели при 25° до практически полного исчезновения металлического натрия, после чего полимер тщательно отмывали от избытка дихлорида и других примесей, как описано выше. Таким образом, в этом опыте была практически устранена возможность восстановления полимерных дихлоридов при обработке продукта реакции метанолом, но не исключалась реакция Шорыгина, т. е. восстановление хлорметильных групп за счет взаимодействия промежуточных натрийорганических соединений с диоксаном подобно тому, как это наблюдалось Карозерсом при действии натрия на декаметилендибромид в эфирном растворе.

Как видно из табл. 2, полимер, полученный в опыте За, содержал $\sim 1\%$ связанного хлора, что отвечает молекулярному весу, равному 7000 при составе $\text{Cl}(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_n\text{Cl}$, и $n = 52$. Однако криоскопические определения по методу Раста в камфоре показали, что среднечисловой молекулярный вес этого полимера близок к 4000, а $n = 30$; тогда M и n полимера, полученного при избытке натрия в опыте З, равны соответственно 1850 и 14. Таким образом в опыте За, отличавшемся гораздо большей длительностью (17 час. вместо 4) и наличием в смеси избытка дихлорида, образовался полимер, молекулярный вес которого более чем вдвое превышал молекулярный вес полимера, полученного при избытке натрия. Что касается остальных трех растворимых полимеров, полученных из бис-хлорметильных производных бензола, *n*-ксилола и дифенилметана и растворявшихся в органических растворителях лишь при сравнительно высоких температурах, то их молекулярный вес нам не удалось определить из-за отсутствия нужной аппаратуры. Однако, судя по низкой вязкости их растворов, эти полимеры также не были высокомолекулярны.

Выводы

1. Показана возможность использования реакции Вюрца в среде диоксана при $20-25^{\circ}$ для синтеза аналогов поли-*n*-ксилиена общего строения $(-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2)_n$, исходя из бис-хлорметильных производных ряда ароматических углеводородов.

2. Полидиметилен-*m*-ксилол с CH_2 -группами в *m*-положении отличался легкой растворимостью в хлороформе и обладал невысоким молекулярным весом, варьировавшим от 1800 до 4000 в зависимости от условий синтеза.

3. Полимеры диметиленбензола, *n*-ксилола и дифенилметана с CH_2 -группами в *n*-положении растворялись лишь в высококипящих растворителях, образуя низковязкие растворы.

4. Продукты, полученные из бис-хлорметильных производных дифенила и нафтилина, были нерастворимы в органических растворителях, включая высококипящие, и представляли собой, по-видимому, спитые (трехмерные) полимеры.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Szwarc, Discuss. Farad. Soc., 2, 46, 1947; J. Chem. Phys., 16, 128, 1948; J. Polymer Sci., 6, 319, 1951.
2. M. H. Kaufman, H. F. Mark, R. B. Mesrobian, J. Polymer Sci., 13, 3, 1954.
3. L. A. Auspos, L. A. R. Hall и др., J. Polymer Sci., 15, 19, 1955.
4. A. Franke, O. Kienberger, Monatsh., 33, 1189, 1912.
5. W. H. Carothers, W. Hill и др., J. Amer. Chem. Soc., 52, 5279, 1930.
6. G. Goldschmidt, Monatsh., 7, 40, 1886.
7. R. A. Jacobson, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1513, 1932.
8. G. A. Gerald, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 16, 589, 1955.
9. G. A. Edwards, G. Goldfinger, J. Polymer Sci., 4, 93, 1949.
10. C. J. Brown, A. S. Farthing, J. Chem. Soc., 1953, 3271.
11. E. Müller, G. Röscheisen, Chem. Ber., 91, 543, 1957.

12. А. А. Ваншнейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева; М. Г. Краковяк, Ж. прикл. химии, 31, 1898, 1958.
13. H. Stephen, W. F. Short и др., J. Chem. Soc., 1920, 510.
14. J. Braun, J. Nelles, Ber., 67, 1094, 1934.
15. J. H. Wood, M. A. Pergu и др., J. Amer. Chem. Soc., 72, 2990, 1950.
16. C. Maquin, H. Goult, Compt. rend., 234, 629, 1952.
17. F. Reichstein, R. Oppenauer, Helv. Chim. Acta, 16, 1373, 1933.
18. J. Braun, G. Irmisch, J. Nelles, Ber., 66, 1475, 1933.
19. A. R. Anderson, W. F. Short, J. Chem. Soc., 1933, 485.
20. G. Badger, J. W. Cook, G. W. Crosbie, J. Chem. Soc., 1947, 1432.
21. А. А. Ваншнейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, Хим. наука и пром-сть, 2, 799, 1957.
22. А. А. Ваншнейдт, Е. П. Мельникова, Л. В. Кухарева, М. Г. Краковяк, Хим. наука и пром-сть, 3, 287, 1958.
23. A. Reiche, Z. Angew. Chem., 44, 896, 1931.
24. W. Baker, J. F. W. McOmie и др., J. Chem. Soc., 1951, 1116.
25. J. Gram, H. Steinberg, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5691, 1951.

THE USE OF WURTZ REACTION FOR THE SYNTHESIS OF POLYXYLYLENE POLYMERS. I. REACTION BETWEEN METALLIC SODIUM AND DICHLOROMETHYL DERIVATIVES OF AROMATIC HYDROCARBONS

E. P. Melnikova, A. A. Vansheidt, M. G. Krakovyak, L. V. Kukhareva

S u m m a r y

It has been found that the Wurtz reaction in dioxane solution at 20–25° may be used to synthesize poly-*p*-xylylenes of the general structure ($-\text{CH}_2-\text{Ar}-\text{CH}_2-$)_{*n*}, starting from *bis*-chloromethyl derivatives of a number of aromatic hydrocarbons. Polydimethylene-*m*-xylene containing CH₂ groups in the meta position was distinguished by ready solubility in chloroform and low molecular weight, varying from 1800 to 4000 depending upon the conditions of synthesis. Polydimethylene derivatives of benzene, *p*-xylene and diphenylmethane with CH₂ groups in the para position dissolved only in high boiling solvents, forming low viscosity solutions. Polydimethylenediphenyl and polydimethylenenaphthalene were insoluble in organic solvents, including high boiling ones, being apparently crosslinked (three-dimensional) polymers.