

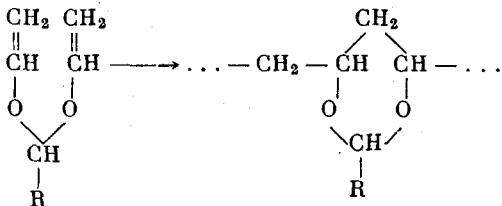
## ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

### IV. СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДИВИНИЛАЦЕТАЛЕЙ И ДИИЗОПРОПЕНИЛАЦЕТАЛЕЙ

*С. Г. Мацоян, М. Г. Аветян, Л. М. Акопян,  
М. Г. Восканян, Н. М. Морлян, М. А. Элиазян*

В предыдущих сообщениях было показано, что полимеризация дивинилацеталей при помощи радикальных инициаторов направляется исключительно в сторону циклической полимеризации с образованием ацетальных производных поливинилового спирта (поливинилацеталей) [1]. С целью дальнейшего изучения этой реакции и определения свойств полидивинилакеталей в настоящей работе проведено исследование синтеза и полимеризации ряда новых алифатических дивинилацеталей: дивинилпропионаля, дивинилизобутираля и дивинилизоамилаля. Синтез этих мономеров проводили по ранее описанной методике [1] дегидрохлорированием соответствующих  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилацеталей. Последние были получены ацеталированием пропионового, изомасляного и изовалерьянового альдегидов этиленхлоргидрином.

Полимеризация полученных дивинилацеталей, аналогично другим алифатическим дивинилацеталям, протекает по межмолекулярно-внутримолекулярному механизму с образованием соответствующих поливинилакеталей



$$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5; \text{ изо-}\text{C}_3\text{H}_7; \text{ изо-}\text{C}_4\text{H}_9.$$

Полимеризацию проводили в массе в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты. На рисунке представлена зависимость выхода (глубины превращения) от продолжительности полимеризации. Из этого рисунка видно, что выход полидивинилпропионаля при  $80^\circ$ , так же как и в случае других поливинилацеталей [1], вначале возрастает и через 5—7 час. становится практически постоянным, тогда как выход полидивинилизобутираля и полидивинилизоамилаля при  $60^\circ$  непрерывно возрастает по мере увеличения продолжительности реакции. Это, по-видимому, объясняется тем, что при  $80^\circ$  разложение динитрила азоизомасляной кислоты в среде дивинилацетала протекает с большей скоростью, чем при  $60^\circ$ , и к концу первых 5—7 час. концентрация инициатора практически падает до нуля.

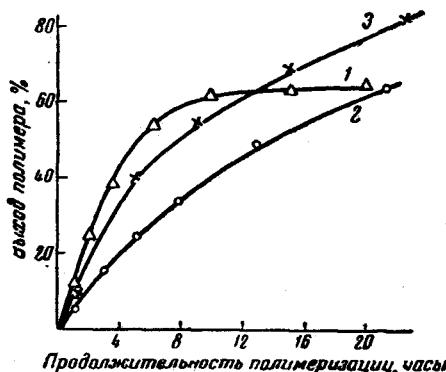
Полученные полидивинилпропиональ и полидивинилизобутираль представляют собой легкоплавкие (т. пл.  $35-55^\circ$  в капилляре) порошки, а полидивинилизоамилаля является тягучей бесцветной массой, элементарный

состав которых идентичен исходным мономерам. Они легко растворяются в бензole, хлороформе, диоксане, но плохо растворимы в метиловом и этиловом спиртах. Содержание дивинилацетальных звеньев в цепи полимера определяли оксимным методом; оно составляло ~100%. При гидролизе полученных полимеров нагреванием с водно-спиртовым раствором солянокислого гидроксилаамина образуется поливиниловый спирт.

В ИК-спектрах поглощения, а также в спектрах комбинационного рассеяния света мономеров имеется интенсивная полоса, характерная для двойной связи ( $1630-1640 \text{ см}^{-1}$ ), тогда как у соответствующих полимеров

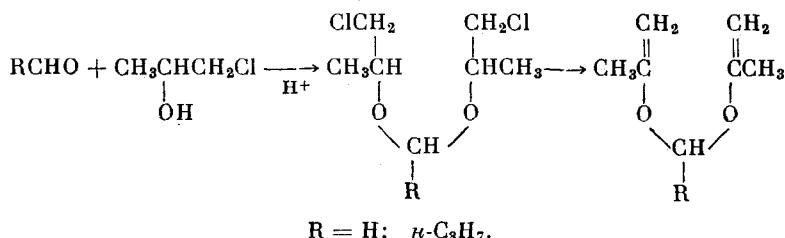
Зависимость выхода полидивинилацеталей от продолжительности полимеризации. Концентрация динитрила азоизомасляной кислоты 1 мол. %:

1 — дивинилпропиональ, 80°; 2 — дивинилизобутираль, 60°; 3 — дивинилизоамиль, 60°



эта частота практически отсутствует, что подтверждает протекание реакции полимеризации по циклическому механизму<sup>1</sup>.

Мы попытались полимеризовать также замещенные дивинилацетали, синтез которых осуществляли по схеме:



Однако оказалось, что дизопропенилформаль и дизопропенилбутираль, в отличие от незамещенных дивинилацеталей, в присутствии инициаторов радикальной полимеризации полимеров не образуют. По-видимому, метильная группа, находящаяся в  $\alpha$ -положении к эфирному кислороду, пространственно препятствует циклической полимеризации замещенных дивинилацеталей.

### Экспериментальная часть

**$\beta, \beta'$ -Дихлордиэтилпропиональ.** В круглодонную колбу, снабженную водоотделителем Дина и Старка, помещали 161 г этиленхлоргидрина, содержащего 3 г сухого хлористого водорода, 58 г пропионового альдегида и 250 мл безводного бензола. Реакционную смесь нагревали при 100–110° до прекращения выделения воды (15,4 мл). После отгонки бензола остаток перегоняли в вакууме. Получено 82,5 г  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилпропионаля в виде бесцветной жидкости с т. кип. 110–112°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4505,  $d_4^{20}$  1,1422.

Найдено, %: Cl 35,26; 35; 12;  $M_R D$  47,34.  
 $C_7H_{14}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 35,32;  $M_R D$  47,54.

**$\beta, \beta'$ -Дихлордиэтилизобутираль** получают аналогично предыдущему. Из 228 г этиленхлоргидрина, содержащего 2,5 г хлористого водорода, 102 г изомасляного альдегида и 300 мл бензола получено 182 г  $\beta, \beta'$ -дихлордиэтилизобутирала с т. кип. 91–93°/3 мм,  $n_D^{20}$  1,4510,  $d_4^{20}$  1,1014.

<sup>1</sup> Результаты спектральных исследований будут опубликованы отдельно.

Найдено, %: Cl 33,20; 33,15;  $MR_D$  52,16.  
 $C_8H_{16}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 32,99;  $MR_D$  52,61.

$\beta,\beta'$ -Дихлордиэтилизоамилаль получают аналогично предыдущим. Из 95 г этиленхлоргидрина, содержащего 1,5 г хлористого водорода, 43 г изовалерьянового альдегида и 120 мл бензола, получено 78,5 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилизоамилаля с т. кип. 96—98°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,4520,  $d_4^{20}$  1,0833.

Найдено, %: Cl 30,60; 30,76;  $MR_D$  56,28.  
 $C_9H_{18}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 30,93;  $MR_D$  56,78.

Дивинилпропиональ. В трехгорлый медный реактор, снабженный механической мешалкой, капельной воронкой и дефлегматором, который присоединен к прямому холодильнику, помещали 103 г гранулированного едкого кали и при 200—210° и перемешивании по каплям в течение 5 час. подавали 123,7 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилпропионала таким образом, чтобы в парах температура была равна 70—95°. Дивинилпропиональ отгоняли с водой, образующейся в процессе дегидрохлорирования. Отгон насыщали поташом, экстрагировали эфиром и сушили сульфатом магния. После отгонки эфира остаток сначала перегоняли в вакууме (50 мм), а затем при атмосферном давлении. Получено 23,8 г дивинилпропионаля с т. кип. 118—120°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4245,  $d_4^{20}$  0,8966.

Найдено, %: C 65,52; 65,54; H 9,40; 9,47;  $MR_D$  37,35.  
 $C_7H_{12}O_2$ . Вычислено, %: C 65,62; H 9,34;  $MR_D$  36,88.

Дивинилизообутираль. Дегидрохлорирование  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилизобутираля проводили, как описано выше. К 70 г едкого кали при нагревании и перемешивании в течение 6 час. добавляли 69 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилизобутираля таким образом, чтобы температура в парах была равна 85—95°. При разгонке получено 19,6 г дивинилизообутираля с т. кип. 33—35°/13 мм,  $n_D^{20}$  1,4220;  $d_4^{20}$  0,8755.

Найдено, %: C 67,70; 67,60; H 10,22; 10,80;  $MR_D$  41,28.  
 $C_8H_{14}O_2$ . Вычислено, %: C 67,57; H 9,92;  $MR_D$  41,50.

Дивинилизоамилаль получают, как описано выше. К 108,4 г едкого кали при 200—220° в течение 10 час. добавляли 129 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиэтилизоамилаля. Получено 35,8 г дивинилизоамилаля с т. кип. 48—48,5°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4264,  $d_4^{20}$  0,8733.

Найдено, %: C 69,41; 69,13; H 10,68; 10,40;  $MR_D$  45,82.  
 $C_9H_{16}O_2$ . Вычислено, %: C 69,24; H 10,34;  $MR_D$  46,11.

Полимеризация дивинилацеталей. Полимеризацию полученных дивинилацеталей проводили, как описано раньше [1]. После окончания полимеризации полимер от невошедшего в реакцию мономера освобождали перегонкой с водяным паром и сушили в вакууме (10—20 мм) при 54° до постоянного веса.

Результаты элементарного анализа и определения ацетальных групп методом гидролитического оксимирирования приведены в таблице.

#### Анализ полидивинилацеталей

Полимер	Содержание дивинилацетальных звеньев, %	Содержание С, %		Содержание Н, %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено
Полидивинилпропиональ	99,1	65,42	65,62	9,33	9,34
	99,6	63,80		9,24	
Полидивинилизообутираль	100,5	67,75	67,57	10,38	9,92
	99,2	67,54		9,62	
Полидивинилизоамилаль	101,2	68,95	69,24	10,54	10,34
	100,7	68,88		10,61	

$\beta,\beta'$ -Дихлордиизопропилформаль. В круглодонную колбу, снабженную водоотделителем Дина и Старка, помещали 8,5 г параформа, 50 г 1-хлор-2-пропанола, 75 мл бензола и 0,5 мл концентрированной соляной кислоты. Реакционную смесь кипятили до прекращения выделения воды (4,8 мл) и после охлаждения нейтрализовали поташом. Продукт экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния и перегоняли в вакууме. Получено 29,3 г  $\beta,\beta'$ -дихлордиизопропилформалия, т. кип. 77—79°/1,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4504,  $d_4^{20}$  1,1508. По литературным данным т. кип. 227—228°,  $d_4^{20}$  1,150 [2].

$\beta,\beta'$ -Дихлордизопропильтирадиль получали аналогично предыдущему. Из 32 г 1-хлор-2-пропанола, 20 г масляного альдегида, 75 мл бензола и 0,8 мл соляной кислоты получено 17,2 г  $\beta,\beta'$ -дихлордизопропильтирадиль с т. кип. 81—83°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,4490;  $d_4^{20}$  1,0647.

Найдено, %: Cl 29,60; 29,33;  $MR_D$  61,31.  
 $C_{10}H_{20}O_2Cl_2$ . Вычислено, %: Cl 29,20;  $MR_D$  61,28.

Дизопропенилформаль. Дегидрохлорирование  $\beta,\beta'$ -дихлордизопропильтирадиль проводили так же, как при синтезе дивинилпропиональ. К 20,9 г гранулированного едкого кали при нагревании до 220° и перемешивании в течение 4,5 час. добавляли 18,8 г  $\beta,\beta'$ -дихлордизопропильтирадиль таким образом, чтобы в парах температура была равна 65—85°. Получено 2,8 г дизопропенилформаль, т. кип. 113—115°/680 мм,  $n_D^{20}$  1,4243,  $d_4^{20}$  0,8841.

Найдено, %: C 65,88; 66,07; H 9,45; 9,63;  $MR_D$  36,97.  
 $C_7H_{12}O_2$ . Вычислено, %: C 65,66; H 9,41;  $MR_D$  36,87.

Кроме того, в этом опыте получено ~1 г изопропенил- $\beta$ -хлоризопропильтирадиль — продукта неполного дегидрохлорирования; т. кип. 57—59°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4370,  $d_4^{20}$  1,0159.]

Найдено, %: Cl 21,86;  $MR_D$  42,42.  
 $C_7H_{13}O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl 21,59;  $MR_D$  42,21.

Дизопропенилбутадиль получали, как описано выше. К 15,5 г едкого кали при 230—240° в течение 5 час. добавляли 22,5 г  $\beta,\beta'$ -дихлордизопропильтирадиль. Получено 3,1 г дизопропенилбутадиль, т. кип. 57—59°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4288,  $d_4^{20}$  0,8684.

Найдено, %: C 70,19; 70,28; H 10,38; 10,17;  $MR_D$  50,45.  
 $C_{10}H_{18}O_2$ . Вычислено, %: C 70,58; H 10,58;  $MR_D$  50,73

Получено также 0,9 г изопропенил- $\beta$ -хлоризопропильтирадиль, т. кип. 85—86°/10 мм,  $n_D^{20}$  1,4390,  $d_4^{20}$  0,9808.

Найдено, %: Cl 17,53;  $MR_D$  55,38.  
 $C_{10}H_{18}O_2Cl$ . Вычислено, %: Cl 17,19;  $MR_D$  56,06.

Дизопропенилформаль и дизопропенилбутадиль в присутствии 1—2 мол. % перекиси бензоила и динитрила азоизомасляной кислоты при 60—80° не полимеризуются.

### Выводы

1. Синтезированы дивинилпропиональ, дивинилизобутадиль, дивинилизоамилаль, дизопропенилформаль и дизопропенилбутадиль дегидрохлорированием соответствующих  $\beta,\beta'$ -дихлорацеталей.

2. Исследована способность указанных мономеров к циклической полимеризации. Показано, что полимеризация дивинилпропиональя, дивинилизобутадиля и дивинилизоамилаля в присутствии радикальных инициаторов протекает по циклическому механизму с образованием ацетальных производных поливинилового спирта (поливинилацеталей).

3. Установлено, что дизопропенилформаль и дизопропенилбутадиль, в отличие от незамещенных дивинилацеталей, в присутствии инициаторов радикальной полимеризации полимеров не образуют.

Институт органической химии  
 АН АрмССР

Поступила в редакцию  
 12 IX 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. М а ц о я н, М. Г. А в е т я н, Ж. общ. химии, 30, 697, 1960; С. Г. М а ц о я н, М. Г. А в е т я н, М. Г. В о с к а н я н, Высокомолек. соед., 3, 562, 1961.
2. L. S t a p p e r s, Bull. Acad. roy. Belgique, 1904, 1161; Chem. Zbl., 1905, 921.

STUDIES IN CYCLIC POLYMERIZATION AND COPOLYMERIZATION  
IV. SYNTHESIS OF SOME DIVINYL- AND DIISOPROPENYLACETALS  
AND STUDY OF THEIR CYCLIC POLYMERIZATION

*S. G. Matsoyan, M. G. Aretyan, L. M. Akopyan, M. G. Voskanyan,  
N. M. Morlyan, M. A. Eliazyan*

S u m m a r y

Divinylpropional, divinylisobutyral, divinylisoamylal, diisopropenylformal and diisopropenylbutyral have been synthesized via dehydrochlorination of the corresponding  $\beta,\beta'$ -dichloroacetals. The capacity of these monomers to undergo cyclic polymerization has been investigated. Polymerization of divinylpropional, divinylisobutyral and divinylisoamylal in the presence of radical initiators has been shown to take place, similarly to the previously described divinylacetals, by the cyclic mechanism with the formation of acetal derivatives of polyvinyl alcohols, i. e., polyvinylacetals. In contrast to nonsubstituted divinylacetals, diisopropenylformal and diisopropenylbutyral do not polymerize in the presence of initiators of radical polymerization.