

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

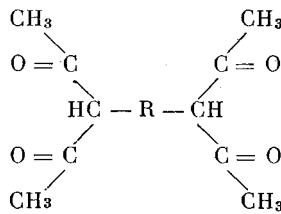
1964

УДК 541.64

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ РЕАКЦИЕЙ ПОЛИЦИКЛИЗАЦИИ.  
ПОЛИПИРАЗОЛЫ. V*В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин*

В предыдущей работе (1) нами было показано, что при взаимодействии *бис*-( $\beta$ -дикетонов) линейного строения ( $R'COCH_2CO - R - COCH_2COR'$ ) с дигидразидами адипиновой и изофталевой кислот имеется место реакция полициклизации, приводящая к образованию полипиразолов (I). Синтезированные полипиразолы представляли собой желтоватые порошки, растворимые в крезоле, диметилформамиде и концентрированной серной кислоте, и плавились в интервале 220—260° с разложением.

Продолжая начатые исследования по получению полимеров, содержащих в цепи пиразольные циклы, мы использовали в реакции полициклизации *бис*-( $\beta$ -дикетоны) разветвленного строения (II)



где  $R = -$ ;  $-CH_2-$ ;  $-CH_2C_6H_4CH_2-$ ;  $CH_2C_6H_4C_6H_4CH_2-$ ;  $-CH_2C_6H_4OC_6H_4CH_2-$ .

Тетраацетилдиэтилбензол, 4,4'-*бис*-(2",2"-диацетоэтил)дифенил и 4,4'-*бис*-(2",2"-диацетоэтил)дифенилоксид получали взаимодействием *n*-ксилилендигромида и соответственно дигромметильных производных дифенила и дифенилоксида с ацетилацетонатом натрия в ацетилацетоне. Известную трудность представлял синтез дигромметильных производных дифенила и дифенилоксида, методы получения которых были разработаны нами. 4,4'-*бис*-(Бромметил)дифенил получали бромированием 4,4'-дитопилил-N-бромууксуснинимидом, так как применение для этой цели элементарного брома приводило к более глубокому бромированию. 4,4'-*бис*-(Бромметил)дифенилоксид был получен прямым бромметилированием дифенилоксида. 4,4'-*бис*-(Бромметил)дифенил прямым бромметилированием получить не удалось.

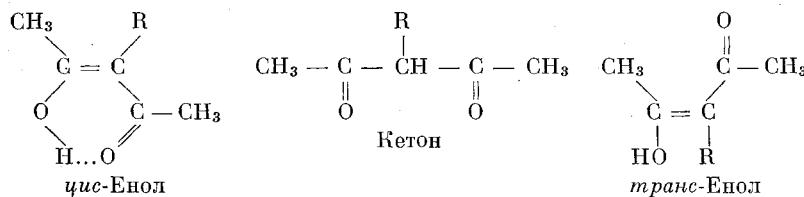
Синтез полипиразолов был осуществлен взаимодействием перечисленных *бис*-( $\beta$ -дикетонов) с гидразидом адипиновой кислоты как в растворе, так и в расплаве.

В ходе исследования было установлено, что *бис*-( $\beta$ -дикетоны) разветвленного строения при взаимодействии с гидразидом ведут себя иначе, чем *бис*-( $\beta$ -дикетоны) линейного строения, причем и они не все ведут

себя одинаково. Так, тетраацетилэтан образует только полигидразон; осуществить его замыкание в полипиразол не удалось ни нагреванием при высокой температуре в вакууме, ни применением катализаторов ( $ZnCl_2$ , дедянная  $CH_3COOH$ ). Тетраацетилпропан также образует полигидразон, дальнейшее нагревание которого всегда приводит к одному и тому же продукту (по температуре плавления и данным элементарного анализа), который, по-видимому, является смесью полимеров, содержащих в равных количествах пиразольные и гидразонные группы. Реакция тетраацетилдиэтилбензола, 4,4'-бис-(2",2"-диацетоэтил)дифенила и 4,4'-бис-(2",2"-диацетоэтил)дифенилоксида с гидразидом адипиновой кислоты протекает значительно энергичней, чем с другими исследованными нами тетракетонами, и в тех же условиях, минуя стадию образования полигидразона, приводит к полипиразолу.

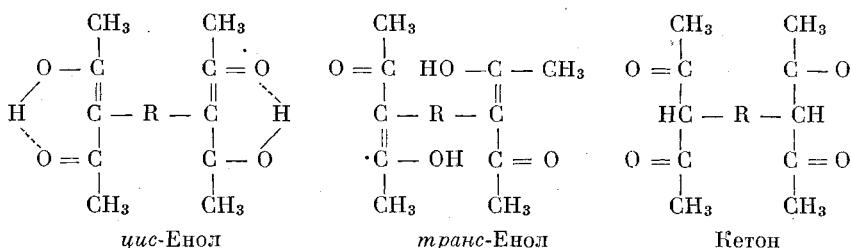
Причину столь различного поведения рассмотренных *бис-( $\beta$ -дикетонов)*, по-видимому, следует искать в особенностях их строения, оказывающем столь непосредственное влияние на характер взаимодействия с дигидразидами кислот.

Известно, что для 3-алкилзамещенных ацетилацетонов возможны три таутомерные формы: кетонная, *цикло*-еночная и *транс*-еноальная:



Еночная форма незамещенного ацетилацетона ( $R = H$ ) обладает *цикло*-конфигурацией с сильной внутримолекулярной водородной связью. Введение в ацетилацетон разветвленных заместителей, как и в случае  $\alpha$ -ацетоуксусных эфиров [2, 3], создает стерические препятствия *цикло*-енолизации и приводит к появлению *транс*-еноальной формы, относительное содержание которой тем выше, чем сильнее стерические препятствия [4–7].

Вышеуказанные данные об енолизации 3-алкилацетилацетонов полностью приложимы к *бис-( $\beta$ -дикетонам)*, которые можно рассматривать как ацетилацетон, содержащий заместитель именно в положении 3 и, следовательно, схематически их можно изобразить следующим образом:



Сравнительное изучение ИК-спектров *бис-( $\beta$ -дикетонов)* и ацетилацетонов подтверждает высказанные соображения. В ИК-спектре ацетилацетона, который образует практически только *цикло*-еноочную форму, имеются полосы поглощения при  $1600$  и  $1650\text{ cm}^{-1}$ , характеризующие колебания цикла с внутримолекулярной водородной связью и отнесенные к колебаниям *цикло*-енола. Кетонная форма ацетилацетона характеризуется полосами поглощения в области  $1700$ – $1730\text{ cm}^{-1}$ , относящимися к валентным колебаниям CO-группы. Для 3-алкилацетилацетонов, в силу стерических препятствий к образованию плоского шестичленного цикла с внутримолекулярной водородной связью, характерно присутствие в равновесии

Таблица 4

## Свойства полигидразонов

Повторяющееся звено полимера	Температура реакции, °С, и растворитель	Продолжительность реакции, часы	Т. пл. полимера, °C	Приведенное значение	Анализ	
					найдено, %	вычислено, %
$\text{OH} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{C}=\text{NNHCO(CH}_2)_4-\text{CH}_3 \end{array}$	80, этанол	40	165—175	0,08	58,20 7,17 15,62	57,20 7,44 16,66
$\text{OH} \begin{array}{c}   \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{NNHCO(CH}_2)_4-\text{CH}_3 \end{array}$		80	160—170	0,06	58,18 7,57 15,67	58,28 7,42 15,99

с кетонными и *цикло*-енольными также и *транс*-енольными форм [2, 3]. В соответствии с этим, в ИК-спектрах 3-алкилацетил-акетонов наблюдаются полосы в области 1580 и 1680  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для *транс*-енолов.

По данным ИК-спектров, все исследованные нами *бис*-( $\beta$ -дикетоны) I типа (линейные) являются 100%-ными *цикло*-енолами, так как имеют полосы поглощения только в области 1600—1620  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для *цикло*-енолов. Тетраацетилэтан также полностью енолизован, что видно по отсутствию у него полосы поглощения кетонной группы (при 1700  $\text{cm}^{-1}$ ), но является *транс*-енолом и имеет интенсивный максимум при 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Тетраацетилпропан имеет примерно равное поглощение как в области *транс*-енолов, так и в области колебаний кетонных групп (максимумы при 1580 и 1700—1730  $\text{cm}^{-1}$ ). Тетраацетилдиэтилбензол, 4,4'-*бис*-(2",2"-диацетоэтил)дифенилоксид и 4,4'-*бис*-(2",2"-диацетоэтил)дифенил имеют полосы поглощения только в области 1700—1730  $\text{cm}^{-1}$ , т. е. существуют исключительно в кетонной форме.

Так как мы считаем, что первая стадия изучаемой нами реакции (образование полигидразонов) протекает за счет взаимодействия карбонильного кислорода кетона и аминогруппы гидразида, то такое взаимодействие будет легче протекать с кетонами и *транс*-енолами и труднее с *цикло*-енолами. В последнем случае нужна еще дополнительная энергия, чтобы разорвать водородную связь в устойчивом шестичленном цикле, образующемся в результате *цикло*-енолизации.

Действительно, получение полигидразонов из *бис*-( $\beta$ -дикетонов) I типа, которые, как указано выше, являются *цикло*-енолами, проходит труднее (большая продолжительность

## Свойства полипиразолов, полученных в растворе

Таблица 2

Опыт, №	Повторяющееся звено полимера	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, часы	Т. размнгч. полимера, °C	Приведенная вязкость, 0,5%-ного раствора в крезоле	Анализ					
						найдено, %			вычислено, %		
						C	H	N	C	H	N
1	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-)$	80	10	180—200	0,14	69,41	7,17	14,20	71,28	6,93	13,86
2	То же	200—225/1мм*	1	190—200	0,1	69,53	6,62	14,48	71,28	6,93	13,86
3	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-)$	80	10	150—156	0,08	—	—	11,95	—	—	11,65
4	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3)=\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}(\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-)$	80	10	130—144	0,18	—	—	11,52	—	—	11,28

\* Образец из опыта 1 был прогрет в конденсационной пробирке.

### Таблица 3

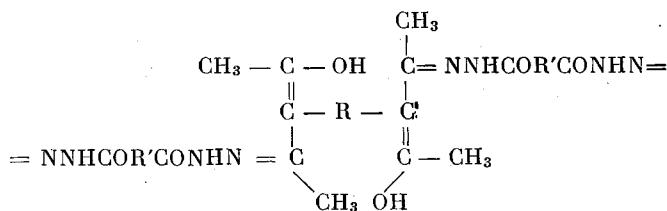
## Свойства полипиразолов, полученных в расплаве

Опыт, №	Повторяющееся звено полимера	Температура реакции, °C	Продолжительность реакции, часы	Т. размягч. полимера, °C	Приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Растворимость
1	$\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	120 140 150 180 200	1 1 1 1 1	186—220 196—230 210—247 222—290 230—300	0,1 0,1 0,12 0,14 0,12	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , крезол Диметилформамид То же H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> То же
2	$\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	170 130* 260	2 2 2	248—265 230—260 228—230	0,14 0,13 0,1	То же H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> крезол, тетрахлорэтан H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3	$\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ $\text{CH}_3-\overset{\parallel}{\underset{\diagdown}{\text{N}}}-\overset{\parallel}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-$	170	2	245—256	0,15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , крезол

\* Начиная с опыта 2 каждый образец повторял режим предыдущего опыта, плюс свое время и температуру.

реакции, а в случае себацилдиацетофенона реакция протекает только в присутствии катализатора — ледяной уксусной кислоты).

*транс*-Енольной структурой тетраацетилэтана можно, очевидно, объяснить получение из него с большой легкостью полигидразона и невозможность получения полипиразола. Кроме того, пространственные препятствия, создавшиеся при *транс*-енополизации тетраацетилэтана, усиливаются после образования полимерной цепи полигидразона, так как молекула становится менее подвижной и дальнейшее взаимодействие с образованием пиразольного цикла еще больше затрудняется



То же самое справедливо и для тетраацетилипропана: 50% кетонной формы образуют полипиразол, а 50% *транс*-енола — только полигидразон. Поэтому во всех опытах мы получали одинаковое вещество с одним и тем же элементарным анализом, который хорошо согласуется с вышеизложенным и соответствует равномолярной смеси полипиразол — полигидразон.

Найдено, %: С 61,62; 61,58; 61,56; Н 7,19; 7,22; 7,23; N 16,82; 16,93; 16,62;  
Вычислено, %: С 61,62; Н 7,21; N 16,91

Легче всего реагируют с гидразидами кетоны, существующие в кетонной форме; так, тетраацетилдиэтилбензол, 4,4'-бис-(2",2"-диацетоэтил) дифенилоксид и 4,4'-бис-(2",2"-диацетоэтил)дифенил реагируют настолько энергично, что реакция не останавливается на стадии образования полигидразонов и приводит прямо к полипиразолам. Из этих кетонов и дигидразида адипиновой кислоты легко удалось получить полипиразолы сплавлением компонентов, тогда как с кетонами I типа реакция в расплаве не идет (см. [1]).

Для подтверждения строения продуктов взаимодействия бис-( $\beta$ -дикетонов) в кетонной форме и дигидразида адипиновой кислоты на примере тетраацетилдиэтилбензола был проведен щелочной гидролиз по разработанной ранее методике (см. [1]). В качестве единственного продукта реакции гидролиза был получен 4,4'-бис-(3,5-диметилпиразолил-4)ксилилен, который оказался идентичным с соединением, синтезированным непосредственно из кетона и гидразингидрата.

Свойства полученных полимеров приведены в табл. 1—3. Полипиразолы представляют собой белые или слегка желтоватые порошки с весьма ограниченной растворимостью. Полимеры, полученные реакцией в спирте, растворимы в диметилформамиде, крезоле, тетрахлорэтане; полимеры, полученные в расплаве при более высоких температурах, обладают более ограниченной растворимостью (табл. 3), очевидно, в результате образования спиртных структур. При длительном нагревании с концентрированной  $H_2SO_4$  полимеры гидролизуются, но выдерживают кратковременное воздействие концентрированной  $H_2SO_4$  при комнатной температуре, что позволило измерить вязкости полипиразолов, нерастворимых в крезоле. Как видно из табл. 2 и 3, вязкость полимеров невелика и колеблется в тех же пределах, что и для полипиразолов, полученных из линейных кетонов: их молекулярный вес также не превышает 10 000 (см. [1]).

Однако полипиразолы из разветвленных кетонов обладают некоторыми отличительными свойствами. Хотя температуры их размягчения лежат в основном в пределах 200—300°, в этом температурном интервале они

устойчивы и не претерпевают видимого разложения. Так, полимер I (опыт 6, табл. 3), прогретый в течение 6 час. от 100 до 200°, а затем еще 3 часа при 250—300°, сохранил свои свойства. Эти полимеры обладают некоторой эластичностью, из их расплавов вытягиваются нити; термомеханическая кривая, например, для полимера I (табл. 2) показала наличие площадки эластичности в интервале 150—200°. Такое отличие свойств полипиразолов из разветвленных кетонов от полипиразолов из линейных кетонов, возможно, связано с большей упорядоченностью полимерных цепей в первом случае.

### Экспериментальная часть

Тетраацетилэтан получен по методу Мосби [8] с выходом 69% \*.

Тетраацетилдиэтилбензол. В двухгорлую колбу с обратным холодильником и мешалкой помещали 33,5 г кислиленид bromида, 31 г ацетилацетона натрия и 150 мл свежеперегнанного ацетилацетона. Реакционную смесь нагревали при 100° при перемешивании в течение 4—5 час., охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и промывали горячей водой. От фильтрата отгоняли ацетилацетон, а остаток промывали водой и эфиром. Общий выход 20,0 г (52% от теоретич.), т. пл. 112—113° (из метанола); по литературным данным [9], т. пл. 109—110°.

4,4'-бис-(Бромметил)дифенил. В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 17,5 г 4,4'-дитолила, 36 г N-бромуукцинид, 2 г перекиси бензоила, 100 мл CCl<sub>4</sub> и кипятили в течение 6 час. (о конце реакции судят по всплювшему на поверхность сукцинидиду). Горячий раствор отфильтровывали от сукцинидид и охлаждали. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывали. Выход 4,4'-бис-(бромметил)дифенила 21,85 г (67% от теоретич.), т. пл. 170° (из водного ацетона); по литературным данным [10] т. пл. 170°.

4,4'-бис-(2'',2''-Диацетоэтил)дифенил. 43,5 г 4,4'-бис-бромметилдифенила, 9,6 г ацетилацетоната натрия в 100 мл перегнанного ацетилацетона нагревали при перемешивании с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, в течение 12 час. Охлажденную реакционную смесь отфильтровывали, отгоняли от фильтрата ацетилацетон в вакууме водоструйного насоса, остаток в колбе промывали водой и эфиром и дважды кристаллизовали из метанола. Выход 4,4'-бис-(2'',2''-диацетоэтил)дифенила 6,23 г или 58,2% от теоретич., т. пл. 146°.

Найдено, %: С 75,47; Н 6,92  
[C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 76,16, Н 6,92

Броммелирование дифенилоксида. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и вводом для газа, помещали 34 г ди-фенилоксида, 40 г 40%-ного раствора формалина и 100 г бромистоводородной кислоты. При энергичном перемешивании и нагревании реакционной смеси до 60° пропускали HBr в течение 12 час. Осадок отфильтровывали и тщательно промывали эфиром. Из эфирного фильтрата после отгонки растворителя получено еще некоторое количество кристаллов. Выход 4,4'-ди-(бромметил)дифенилоксида 13,98 г (20% от теоретич.), т. пл. 94°; по литературным данным [11] т. пл. 94°.

4,4'-бис-(2'',2''-Диацетоэтил)дифенилоксид. 11,2 г 4,4'-ди-(бромметил)дифенилоксида и 8 г ацетилацетоната натрия в 50 мл перегнанного ацетилацетона нагревали при перемешивании с обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, в течение 6 час. при кипении ацетилацетона. Осадок отфильтровывали и промывали эфиром; от фильтрата, предварительно промытого водой, отгоняли эфир и ацетилацетон, а оставшееся масло перегоняли в вакууме, т. кип. 220—222°/1 мм. Выход 8,54 г (68% от теоретич.).

Найдено, %: С 73,54; 73,33; Н 6,72; 6,89.  
C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: С 73,07; Н 6,64

**Полициклизация.** Полициклизация в растворе. Эквимолекулярные количества мономеров помещали в круглодонную колбу в среде абсолютного этанола и кипятили с обратным холодильником. Образовавшийся в виде осадка полигидразон (в случае кетонной формы — полипиразол) отфильтровывали, а фильтрат упаривали в вакууме для выделения растворенного полигидразона, после чего полигидразон подвергали нагреванию в конденсационной пробирке, продутой чистым азотом, в вакууме при 200—300°.

Полициклизация в расплаве. Эквимолекулярные количества мономеров, тщательно перемешанные, помещали в конденсационную пробирку, продутую чистым азотом и нагревали при температуре, при которой шла реакция (т. е. было заметно выделение воды). Измерение вязкости проводили для 0,5%-ных растворов, полимеров в крезоле при 20°; для полимеров, нерастворимых в крезоле, это измерение проводили для свежеприготовленных растворов в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

\* Тетраацетилпропан был любезно предоставлен В. Е. Шеиной и очищен перекристаллизацией из эфира.

**Получение полипиразолов на основе бис-( $\beta$ -дикетонов) и дигидразида адициновой кислоты в расплаве.** Из тетраацетилдиэтилбензола. Эквимолекулярные количества компонентов нагревали в течение 1 часа при 120°. Получен полимер в виде белого порошка, хорошо растворимый в крезоле,  $H_2SO_4$ , частично в диметилформамиде. Вязкость 0,5%-ного раствора в концентрированной  $H_2SO_4$  при 20° равна 0,1, т. пл. 186—220°, выход количественный.

Найдено, %: C 69,28; 69,23 H 7,04; 7,14 N 13,67; 13,59  
 $C_{24}H_{28}N_4O_2$ . Вычислено, %: C 71,28 H 6,93; N 13,86

Из 4,4'-бис-(2'', 2''-диацетоэтил)дифенила. Аналогично смесь компонентов нагревали при 170° в течение 2 час. Полимер — порошок светло-желтого цвета, растворимый только в концентрированной  $H_2SO_4$ . Приведенная вязкость его 0,5%-ного раствора в концентрированной  $H_2SO_4$  равна 0,14; выход количественный, т. пл. 248—265°.

Найдено, %: C 71,52; 71,72; H 6,84; 6,83 N 11,92, 11,68  
 $C_{30}H_{32}N_4O_2$ . Вычислено, %: C 74,97 H 6,71 N 11,65

Из 4,4'-бис-(2'', 2''-диацетоэтил)дифенилоксида. Реакционную смесь нагревали при 150—170°. Получен полимер в виде светло-желтого порошка, растворимый в крезоле,  $H_2SO_4$  частично в диметилформамиде. Приведенная вязкость его 0,5%-ного раствора в концентрированной  $H_2SO_4$  равна 0,15, выход количественный, т. пл. 245—256°.

Найдено, %: C 69,17; 69,11 H 6,64; 6,57 N 10,11, 10,09  
 $C_{30}H_{32}N_4O_3$ . Вычислено, %: C 72,51 H 6,49 N 11,08

## Выводы

1. Изучена реакция полициклизации на примере взаимодействия бис-( $\beta$ -дикетонов) разветвленного строения с дигидразидом адициновой кислоты.

2. Синтезированы и охарактеризованы полимеры, полученные взаимодействием тетраацетилэтана, тетраацетилпропана, тетраацетилдиэтилбензола, 4,4'-бис-(2'', 2''-диацетоэтил)дифенила и 4,4'-бис-(2'', 2''-диацетоэтил)дифенилоксида с дигидразидом адициновой кислоты.

3. Рассмотрена реакционная способность бис-( $\beta$ -дикетонов) и возможность образования пиразольных колец в зависимости от их строения и показано, что она определяется кетоенольной таутомерией исследуемых бис-( $\beta$ -дикетонов).

4. Разработаны методы синтеза дибромметильных производных дифенила и дифенилоксида.

5. Получены и охарактеризованы два новых тетракетона: 4,4'-бис-(2'', 2''-диацетоэтил)дифенилоксид и 4,4'-бис-(2'', 2''-диацетоэтил)дифенил.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VII 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, П. Н. Грибкова, Докл. АН СССР, 149, 602; 1953.
2. М. И. Кабачник, С. Т. Иоффе, К. В. Вацуро, Tetrahedron, 1, 317, 1957.
3. М. И. Кабачник, Е. М. Попов, Tetrahedron, 12, 76, 1961.
4. С. Т. Иоффе, Е. М. Попов, К. В. Вацуро, Е. К. Туликова, М. И. Кабачник, Докл. АН СССР, 144, 802, 1962.
5. С. Т. Иоффе, Е. М. Попов, К. В. Вацуро, Е. К. Туликова, М. И. Кабачник, Tetrahedron, 18, 923, 1962.
6. R. D. Campbell, H. M. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1440, 1962.
7. R. D. Campbell, H. M. Gibson, J. Amer. Chem. Soc., 82, 5426, 1960.
8. W. Z. Mosby, J. Chem. Soc., 1957, 3997.

9. B. V. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., 2, 671.  
1960.
  10. J. Braun, Ber., 70, 993, 1937.
  11. I. Genzo, Vochinisa Shibanuma, 5, 619, 1957.
- 

## SYNTHESIS OF POLYMERS BY POLYCYCLIZATION OF POLYPYRAZOLES. V

*V. V. Korshak, E. S. Krongauz, A. M. Berlin*

### Summary

Polycyclization has been investigated on the example of the reaction between branched *bis*-( $\beta$ -diketones) with the dihydrazide of adipic acid and it has been shown that the reactivity and the end products of the reaction are determined by the keto-enol tautomerism of the initial *bis*-( $\beta$ -diketones). *bis*-( $\beta$ -Diketone) in the keto form reacts the most readily with the hydrazides of acids. This reaction leads directly to polypyrazoles, bypassing the stage of formation of polyhydrazones. *trans*-Enols form only polyhydrazones, the latter not yielding polypyrazoles. *cis*-Enols first give polyhydrazones which are then transformed into polypyrazoles.