

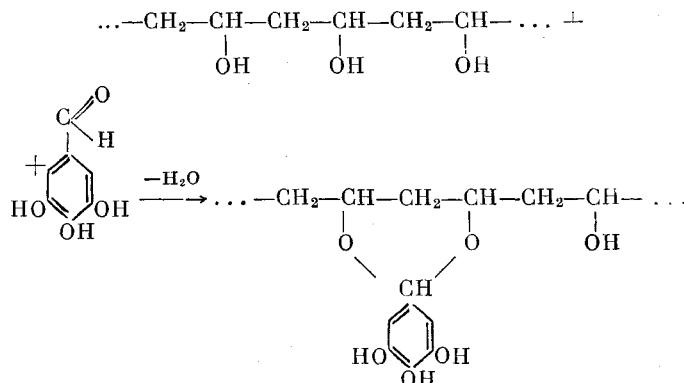
УДК 541.64+678.744

## СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГАЛЛАЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

**C. H. Ушаков**, **V. A. Кропачев**, **E. M. Лаврентьев**,  
**K. С. Подгорская**, **T. E. Семенова**

Водорастворимые полимеры в последнее время находят все более широкое применение в промышленности [1] и в медицине [2]. В предыдущих работах описано получение некоторых водорастворимых полимеров, обладающих свойствами ингибиторов. Полимеры были получены как путем сополимеризации (например, винилпирролидона с винилгидрохиноном [3]), так и путем реакций в цепях полимеров (например, ацеталированием поливинилового спирта салициловым альдегидом [4]). О синтезе водорастворимых галлалей поливинилового спирта (в дальнейшем для краткости называемых «поливинилгаллали») в литературе никаких указаний не имеется.

В данной работе водорастворимые поливинилгаллали получены нами ацеталированием поливинилового спирта галловым альдегидом (ГА) водно-гетерогенным методом по схеме:



Синтез ГА осуществляется в несколько стадий: 1) получение триацетилгалловой кислоты, 2) хлорирование триацетилгалловой кислоты, 3) получение триацетилгаллового альдегида из хлорангидрида триацетилгалловой кислоты и 4) получение ГА омылением триацетилгаллового альдегида.

В отличие от литературных данных [5, 6], триацетилгалловую кислоту получали при взаимодействии галловой кислоты с уксусным ангидридом при 85—90° и продолжительности реакции 8 час. В условиях реакции триацетилгалловая кислота получена с выходом 87—90% от теоретич. ст. пл. 165—166°.

Хлорангидрид триацетилгалловой кислоты получается при действии тионилхлорида [7] или пятихлористого фосфора [8] на триацетилгалловую кислоту.

Альдегид триацетилгалловой кислоты \* получен [9] из хлорангидрида триацетилгалловой кислоты в растворе в ксиололе. Катализатором служил палладий на сульфате бария. Реакцию проводили при 140—150° при интенсивном пропускании водорода; выход — 79—83% от теоретич., т. пл. 103—104°.

ГА получали омылением триацетилгаллового альдегида уксуснокислым калием в среде абсолютного этилового спирта при 75—78° в течение 2,5 час. В отличие от литературных данных [9], реакцию проводили не в токе водорода, а в токе аргона; выход — 85—98% от теоретич.

Поливинилгаллали получали методом ацеталирования в водной среде. Реакцию проводили при различных соотношениях компонентов: поливинилового спирта (ПВС) и ГА по [4]. Применяли ПВС с вязкостью исходного поливинилацетата 7 спуз с содержанием 0,5 вес.% ацетатных групп.

Данные опытов по ацеталированию ПВС галловым альдегидом приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Ацеталирование ПВС галловым альдегидом

(рН = 2, 60—65°)

ГА, моли на 100 молей ПВС	Продолжительность реакции, часы	Выход поливинилгаллала, % от теоретич.	Содержание в поливинилгаллале (мол. %) звеньев	
			поливинилгаллали	ПВС
3	3	85,5	2,72	97,30
3	4	89,6	3,08	96,90
5	8	84,4	4,74	95,28
5	10	89,5	4,86	95,17
10	7	72,8	5,57	94,44
10	10	75,0	6,65	93,32
10	12	76,6	6,69	93,30

Таблица 2

Ингибирующее действие поливинилгаллала на полимеризацию ВП \*

Взято в реакцию			Время падения шарика в приборе Гепплера (сек.) через				
поливинилгаллаль, г	30%-ная H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мл	25%-ный NH <sub>3</sub> , мл	1 час	2 часа	3 часа	4 часа	5 час.
—	1,2	2,8	9,4	10,0	10,5	13,0	13,5
1,38	1,2	2,8	4,1	4,0	4,1	4,0	4,0
1,38	0,6	1,4	4,1	4,1	4,1	4,0	4,1

\* Условия реакции: ВП — 80 г, H<sub>2</sub>O — 160 г, 55°.

Реакция ацеталирования заканчивается в основном за 3—5 час. (с выходом 70—90%). Степень замещения можно менять от 2,5 до 7 изменением мольного соотношения ГА : ПВС.

Возможность ингибирования химических реакций, протекающих по свободнорадикальному механизму путем введения в сферу реакции поли-

\* Часть опытов по получению альдегида триацетилгалловой кислоты и альдегида галловой кислоты была проведена Л. И. Петровой.

мерных ингибиторов, была установлена ранее одним из нас с сотрудниками [3, 10].

Исследование ингибирующего действия поливинилгаллаля было проведено нами на примере полимеризации винилпирролидона в водной среде в присутствии  $H_2O_2$  и  $NH_3$  и винилпирролидона с поливинилгаллалем из расчета содержания в нем 0,1% ГА от веса винилпирролидона (ВП).

Реакцию проводили в течение 6 час. при 55°. Через каждый час брали пробы и измеряли вязкость в приборе Геппнера при 20°. Данные опытов приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что вязкость ВП меняется в зависимости от продолжительности полимеризации; вязкость же ВП в присутствии поливинилгаллаля остается неизменной от первой до последней пробы.

### Выводы

1. Методом ацеталирования в водной среде получены ацетали поливинилового спирта и галлового альдегида, растворимые в воде с содержанием до 7 мол. % звеньев ацетала.

2. На примере винилпирролидона показано, что водорастворимые поливинилгаллали являются полимерными ингибиторами радикальной полимеризации.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные. Изд. АН СССР, 1960; Н. Ведунеау, Rev. prod. chim., 61, 441, 1958; R. Davidson, M. Sitting, Water-soluble Resins, London, 1962.
2. С. Н. Ушаков, Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
3. С. Н. Ушаков, О. М. Климова, О. С. Карчмарчик, Э. М. Смульская, Докл. АН СССР, 143, 231, 1962.
4. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Л. И. Петрова, Сб. Химические свойства и модификация полимеров, Изд. «Наука», 1964, стр. 282.
5. H. Schiff, Liebig's Ann. Chem., 163, 210, 1872; K. Nachbar, J. Chem. Soc., 1857, 312; C. Bottlinger, Ber., 17, 1053, 1884; P. Lisle, Bull. Soc. Chim. France, [3], 11, 565, 1894.
6. A. Reychler, Chem. Zbl., 1908, № 1, 1042.
7. H. Meyer, Math. Chem., 22, 417, 432, 1901.
8. K. Rosenmund, T. Zetzsche, Ber., 51, 594, 1918.
9. K. Rosenmund, E. Pfannkuch, Ber., 55, 2357, 1922.
10. С. Н. Ушаков, Е. М. Лаврентьева, Л. И. Петрова, Авт. свид. № 167, 304, 1965.

### SYNTHESIS OF WATERSOLUBLE GALLALS OF POLYVINYLALKOHOL

S. N. Ushakov, V. A. Kropachev, E. M. Lavrent'eva,  
K. S. Podgorskaya, T. E. Semenova

### Summary

It was shown the possibility of preparation of watersoluble acetals of polyvinylalkohol and gallis aldehyde of the required substitution degree using aqua-heterogeneous method by the corresponding feeding of gallic aldehyde at 60–65° C. On the example of polyvinylpirrolidone it was shown that watersoluble polyvinylgallals are polymeric inhibitors of radical polymerization.