

УДК 678.76:678.01.54

**РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ КАРБАЛКОКСИКАРБЕНОВ
К ПОЛИМЕРАМ СОПРЯЖЕННЫХ ДИЕНОВ**

И. С. Лишанский, В. А. Читохцев

В литературе имеется ограниченное число данных о реакциях в цепях ненасыщенных полимеров, в частности полимеров диенов (бутадиена, изопрена и т. п.). Известны попытки модификации каучуков для улучшения отдельных технологических или эксплуатационных характеристик, например, озоно- и кислородостойкости понижением непредельности гидрированием или циклизацией [1, а, б]; масло-бензостойкости введением полярных группировок [1, в, 2]. Некоторые работы касаются уменьшения степени стереорегулярности каучуков (с целью воспрепятствовать кристаллизации) посредством изомеризации под влиянием тиокислот, дисульфидов или сернистого ангидрида [1, г]. В последние годы опубликована серия работ по изучению взаимодействия двойных связей в цепях полимеров с карбонильными соединениями [1, д] и карбенами [3, 4].

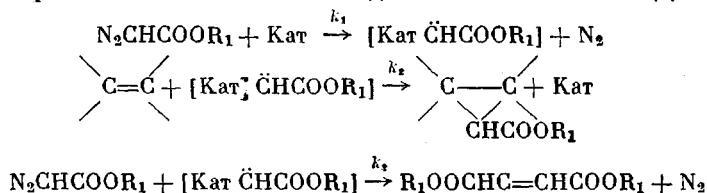
Нами с 1961 г. проводятся исследования реакций присоединения карбаллоксикарбенов к полимерам сопряженных диенов [5, 6]. Как известно, характерной реакцией карбенов, как соединений с электронным дефицитом, является присоединение по двойным углерод-углеродным связям с образованием производных циклопропана [7]. Эта реакция хорошо изучена применительно к низкомолекулярным соединениям (олефинам, диенам и т. п.), однако в химии высокомолекулярных соединений не использовалась. Между тем, реакции присоединения карбенов по двойным связям интересны в первую очередь тем, что они протекают стереоспецифически. Так, присоединение дигалокарбена, например CBr_2 к *цис*- и *транс*-бутену-2, приводит к чистым *цис*- и *транс*-изомерам 1,1-дибром-2,3-диметилцикло-пропана, соответственно. Применение подобной стереоспецифической реакции к регулярно построенным полимерам диенов может дать возможность изучить в чистом виде влияние изменения химического строения макромолекулы, не осложненное явлениями изомеризации.

В настоящем сообщении излагаются данные, касающиеся общей характеристики реакций присоединения карбаллоксикарбенов к полимерам диенов, свойств образующихся продуктов и их структуры.

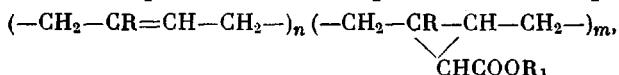
В качестве объектов исследований были избраны стереорегулярные полимеры диенов — *цис*-1,4-полиизопрен (П-1), *транс*-1,4-полиизопрен (П-2) и *цис*-1,4-полибутадиен (П-3). Для генерирования карбенов использовали катализируемый соединениями меди распад диазоуксусных эфиров (ДУЭ) — метилового (карбметоксикарбен) и этилового (карбэтоксикарбен), поскольку реакциями с олефинами показано, что в этих условиях не имеют места реакции внедрения карбенов по связям C—C и C—H в молекулах непредельных углеводородов — акцепторов карбена [8, 9].

Катализическое разложение ДУЭ, по современным представлениям, приводит вначале к образованию комплекса карбена с катализатором.

В присутствии олефина образуются циклопропаны, причем основной конкурирующей реакцией является взаимодействие комплекса с ДУЭ:



В результате присоединения карбалкоксикарбена к полибутадиену или полизопрену должны образоваться своеобразные сополимеры:



где $R = H$ или CH_3 , а $R_1 = \text{CH}_3$ или C_2H_5 . Величины k_2 и k_3 в приведенных выше уравнениях сравнимы, поэтому для подавления побочной реакции образования эфиров фумаровой и малеиновой кислот необходиимо обеспечить избыток акцептора. Вследствие высокой вязкости растворов полимеров оказалось возможным использовать растворы П-1 и П-3 концентрацией не более 10%. Для уменьшения концентрации ДУЭ последний вводили в реакционную среду постепенно, по мере его разложения, контролируемого по выделению азота.

Реакции проводили при $70-90^\circ$, обеспечивающих достаточную скорость распада ДУЭ. При выборе растворителя исключались ароматические углеводороды.

Таблица 1

Сопоставление методов анализа продуктов присоединения карбалкоксикарбенов к чист-1,4-полибутадиену

Полимер	Элементарный анализ, %	Анализ на алкоксигруппы			Определение О		Остаточная непредельность			R
		алкоксильные группы, вес. %	содержание звена на мол. %	пересчет на элементарный состав	содержание О, вес. %	пересчет на содержание звена, мол. %	метод Прилежаева	метод Кемпа	метод Васильева	
П-4	86,20 10,88	2,41	4,5	86,55 10,92	—	—	94			C_2H_5
П-5	79,50 9,99	11,07	26,0	78,80 9,77	12,34	28	71	231	74	CH_3
П-6	77,14 9,55	13,57	35,0	76,30 9,43	14,10	36	62	218	66	CH_3
П-7	73,88 9,16	16,78	48,0	73,50 9,00	—	—	48	153	54	CH_3
П-8	69,84 8,98	19,74	64,0	70,70 8,61	—	—	33	83	33	CH_3
П-9	63,45 8,40	21,08	72,0	69,60 8,44	21,58	72	25	54	23	CH_3
П-10	78,22 9,81	15,87	27,5	78,70 9,90	12,07	30	71	231	73	C_2H_5
П-11	68,25 8,87	31,55	92,0	69,10 8,72	—	—	—	—	—	C_2H_5

водороды, поскольку они могут являться акцепторами карбена. По мере протекания реакции присоединения карбалкоксикарбенов падает растворимость продуктов реакции в алифатических и циклоалифатических углеводородах, поэтому при необходимости достижения глубины превращения более 25% использовали смеси углеводородов с циклическими эфирами (диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ)) или последние в чистом виде.

Для нахождения состава продукта, т. е. соотношения m/n были использованы данные определения остаточной ненасыщенности окислением двойных связей надбензойной кислотой по Прилежаеву и, в некоторых

случаях, бромированием по Кемпу — Васильеву, а также определения алcoxильных групп по Фибеку — Брехеру. Результаты различных методов анализа хорошо согласуются, как это видно из данных, приведенных в табл. 1.

Для характеристики изменений, происходящих по мере накопления в полимерах циклопропановых звеньев, были использованы определения

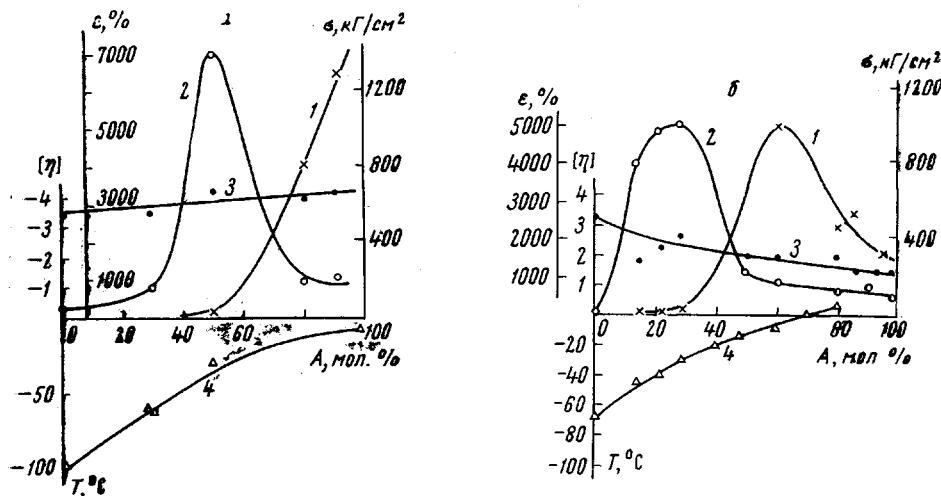


Рис. 1. Свойства продукта присоединения карбэтоцикарбена: *a* — к *цис*-1,4-полибутиадиену; *b* — к *цис*-1,4-полизопрену:

1 — σ (расчитано на конечное сечение образца), 2 — ε (определен для неориентированных пленок, отлитых из бензола), 3 — $[\eta]$ (бензол, 20°), 4 — T_c

A — содержание циклопропановых звеньев

температуры стеклования (T_c), прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве, а также характеристической вязкости, результаты которых представлены на рис. 1, *a* и *b*.

Повышение T_c связано с возрастанием содержания полярных сложно-эфирных групп, что приводит к более сильному межцепному взаимодействию. Прочность при растяжении в общем возрастает симбатно с повышением T_c и достигает максимальных значений при одинаковых T_c для продуктов реакции этилового ДУЭ как с полибутиадиеном, так и с полизопреном. Интересно отметить, что при больших глубинах превращения, которым соответствуют довольно высокие T_c , полимеры обладают наряду с большой прочностью также и значительным относительным удлинением, характерным для эластомеров, хотя двойные связи в цепи практически отсутствуют. После длительного хранения эти образцы становятся хрупкими, причем это изменение не связано ни с деструкцией (сохранение исходных значений характеристической вязкости), ни с окислением (сохранение полной растворимости).

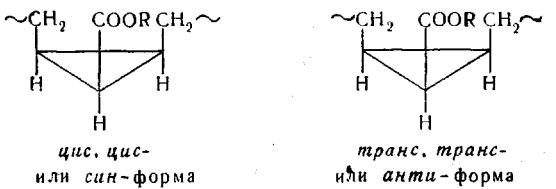
Эти изменения, вероятно, связаны с образованием надмолекулярных структур в аморфных полимерах.

Значения характеристической вязкости, приведенные на рис. 1, *a* и *b*, нельзя рассматривать как истинную характеристику молекулярных весов, так как данные соответствуют продуктам различного состава. Однако сравнение соответствующих кривых для продуктов превращения полибутиадиена и полизопрена указывает на наличие процесса деструкции в последнем случае. Деструкция, по всей вероятности, вызывается следами кислорода в присутствии меди. Большая устойчивость полибутиадиена к окислительной деструкции объясняется отсутствием разветвлений цепи, т. е. тем же фактором, что и большая стабильность полиэтилена по сравнению с полипропиленом [10]. Специальными поставленными опытами было

показано, что вязкость растворов П-1 при нагревании их с соединениями меди быстро падает. Установлено было также, что применяемые для стабилизации П-1 антиоксиданты реагируют с ДУЭ и таким образом инактивируются.

Ранее уже было показано на примере дибромкарбена и 2-бутенов, что присоединение карбена по двойной связи происходит с сохранением исходной конфигурации молекулы. Следовательно, при присоединении дигалокарбена, естественно сохраняется тип стереорегулярности исходного полимера.

В случае же присоединения несимметричного карбена, например карбаллоксикарбена, к цис-полимеру возникает возможность стереоизомерии, обусловленной характером расположения заместителей относительно плоскости трехчленного цикла:



Присоединение карбаллоксикарбенов к цис-олефинам приводит к образованию примерно эквимолярных смесей цис,цис- и транс,транс-мезоформ циклопропанкарбоновых эфиров.

Нами было обнаружено, что для цис,цис-мезоформы метилового эфира 2,3-ди-*n*-пропилциклогептанкарбоновой кислоты (1) характерно наличие полосы поглощения в области 1385 см^{-1} . Эта же полоса присутствует в ИК-спектрах продуктов присоединения карбометоксикарбена к цис-1,4-полибутиадиену. Сравнение ИК-спектров цис,цис-формы 1 и смесей последней с 2, 13 и 46% транс,транс-формы 1 показало, что соотношение интенсивностей полос поглощения 1385 и 1740 см^{-1} может быть использовано для количественного определения содержания цис,цис-формы. Исследование ИК-спектров продуктов присоединения карбометоксикарбена к П-3 ($18 \div 70\%$ превращения двойных связей в циклопропановые звенья) показало, что в отличие от реакций с низкомолекулярными олефинами, реакция с полимерной цепью является более стереоселективной и приводит к преобладанию циклопропановых звеньев с транс,транс-конфигурацией ($90 \pm 5\%$) [11].

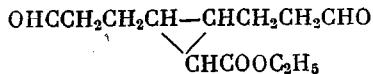
Таким образом, в случае реакции с несимметричными карбаллоксикарбенами в продуктах присоединения последних к стереорегулярным цис-1,4-полимерам диенов происходит трансформация стереорегулярности, выражавшейся в конфигурации заместителей у двойной связи, в новый тип стереорегулярности, характеризующейся расположением заместителей по отношению к плоскости трехчленного цикла.

При неполном превращении двойных связей в цепи полимера образуются своего рода сополимеры, свойства которых, очевидно, должны в значительной степени определяться блочным или как-то чередующимся расположением циклопропановых и непредельных звеньев.

Для выяснения структуры сополимеров нами использован метод озонолиза с последующим гидролитическим расщеплением озонидов по Фишеру [12].

Озонолизу подвергали продукт присоединения карбетоксикарбена к цис-1,4-полибутиадиену (28% превращения двойных связей), в котором, по данным фракционирования, отсутствуют неизмененный полибутиадиен и фракции с существенно различающимся содержанием циклопропановых звеньев. В продуктах озонолиза обнаружено 77,4% углеродного скелета и 87,2% этоксильных групп исходного полимера; высокое содержание этоксильных групп указывает на отсутствие процесса расщепления полимер-

ной цепи по циклам. В то же время, легкая растворимость озонидов в метиловом спирте на холода указывает на отсутствие высокомолекулярных осколков, что подтверждается определением по методу обратной эбулиоскопии молекулярного веса, равного 200 ± 30 . Обработкой продуктов гидрогенолиза озонидов 2,4-динитрофенилгидразином получена смесь производных, из которых выделен бис-2,4-динитрофенилгидразон диальдегида:



Эти данные, а также отсутствие влияния природы растворителя, примененного для изготовления пленок, на механические свойства последних [13] показывают, что присоединение карбальлоксикарбена не приводит к блочному расположению циклопропановых звеньев.

Нами был использован также несколько другой подход к решению проблемы о структуре модифицированного полимера. Распределение звеньев типа А и типа Б при данной степени превращения двойных связей

Таблица 2

Относительные константы скорости реакции карбэтооксикарбена с ненасыщенными полимерами

Полимер	Температура, °С	
	60	80
<i>цис</i> -1,4-Полибутадиен (П-2)	0,35±0,05	0,42±0,05
То же после 28%-ной конверсии двойных связей (П-10)	0,37±0,05	0,37±0,05

является функцией констант скоростей реакции звена А в различном окружении, т. е. А — А — А (k_1), А — А — Б (k_2) или Б — А — Б (k_3). При равенстве всех трех констант продукт реакции должен представлять собой статистический сополимер. Если $k_1 < k_2 < k_3$, то реакция должна привести к образованию блоков, длина которых определяется соотношением констант. Если же $k_1 > k_2 > k_3$, то должно иметь место некоторое отклонение от статистичности, и распределение циклопропановых и непредельных звеньев будет носить более регулярный характер.

Информация, касающаяся относительных значений упомянутых выше констант k_1 , k_2 и k_3 , была получена посредством изучения конкурирующих реакций присоединения карбэтооксикарбена к *цис*-1,4-полибутадиену (П-2) и модифицированному полимеру на основе последнего (П-10) в присутствии циклогексена. Относительные константы скорости реакции приведены в табл. 2.

Из приведенных данных следует, что скорость присоединения карбена к двойной связи в полимерной цепи не зависит от степени конверсии, т. е. реакционноспособность двойных связей, расположенных в триадах А — А — Б или Б — А — Б, такая же, как в последовательности А — А — А (в исходном полимере). Таким образом, константы k_1 , k_2 и k_3 имеют одинаковые величины и, следовательно, сополимер П-10 должен обладать статистическим распределением циклопропановых групп.

Изучение конкурирующих реакций позволило получить дополнительную информацию о реакционноспособности двойных связей в полимере. Относительная константа скорости реакции присоединения карбэтооксикарбена к *цис*-1,4-полибутадиену при низких степенях превращения не зависит от температуры, природы растворителя и незначительно меняется при переходе от гетерогенного катализатора к растворимому (рис. 2).

По-видимому, меньшая величина константы скорости присоединения карбена к полимеру, по сравнению с реакцией присоединения к олефину, обусловлена только стерическими факторами, связанными с образованием переходного комплекса и обязанными своим существованием гетерогенности катализатора.

Незначительная разница в константах при использовании гетерогенного катализатора (медная бронза) вместо растворимого (стеарат меди) объяснима, если учесть, что последний катализатор в действительности является комплексом с молекулярным весом около 600 и, следовательно, на самом деле нет больших различий в стерических затруднениях, возникающих с обоими типами катализатора.

Некоторые исследователи [14] предполагают, что реакции электрофильного присоединения в 1,5-полиеновых системах, например в 1,4-полибутадиене, должны приводить к блочному расположению присоединенных групп. Это предположение основывается на представлении о взаимодействии двойных связей в этих системах, приводящем к уменьшению нуклеофильности двойных связей за счет делокализации их электронных облаков. Нарушение этого взаимодействия в результате присоединения по одной из двойных связей и должно приводить к последовательному развитию реакции вдоль полимерной цепи.

Рис. 2. Относительные константы скорости присоединения карбэтоксикарбена к чис-1,4-полибутадиену (П-3) и модифицированному полимеру (П-10) (по отношению к циклогексену) в присутствии стеарата меди (а) и медной бронзы (б)

1 — П-3 в растворе в циклогексане, 2 — П-3 в растворе в диоксане, 3 — П-3 в растворе в тетрагидрофуране, 4 — П-10 в растворе в циклогексане

связей и должно приводить к последовательному развитию реакции вдоль полимерной цепи.

Приведенные нами данные для типично электрофильной [15] реакции присоединения карбалкоксикарбена к полимерам сопряженных диенов не согласуются с представлением о делокализации π-электронов в 1,5-полиеновой «системе».

Экспериментальная часть

Полимеры очищали двухкратным переосаждением спиртом из раствора в бензole. Непредельность определяли бромированием по методу Кемпа — Васильева [16] и окислением по Прилежаеву [17]. Микроструктура П-3 охарактеризована по данным ИК-спектроскопии.

Полимер	Непредельность по Прилежаеву, мол. %	Иодное число *	Звенья		
			1,4-чис-	1,4-транс-	1,2-
П-3	98,2	463	92	6	2
П-1	100	373	100 [18]	—	—

* Рассчитанные йодные числа 469 и 374, соответственно.

Метиловый и этиловый ДУЭ получали диазотированием соответствующих эфиров гликоцоля [19], и перегонкой с водяным паром получали хроматографически чистый продукт (Рье-хроматограф, 10% трицианоэтилпропана на ИНЗ-600, аргон, 120°).

Взаимодействие полимеров П-1 и П-3 с ДУЭ проводили в атмосфере инертного газа. 10%-ный раствор полимера в циклогексане смешивали с катализатором (CuSO_4 или Cu_2Cl_2 , $1-3 \cdot 10^{-2}$ моль/л), нагревали до 70–90° и при интенсивном перемешивании вводили ДУЭ со скоростью $1-3 \cdot 10^{-3}$ моль/мин. Разложение ДУЭ контролировали по выделению азота. Полимерные продукты реакции осаждали спиртом. Медный катализатор удаляли встрихиванием бензольных растворов полимеров с 5%-ной соляной кислотой на воздухе. Например, к раствору 4 г П-3 в 50 мл циклогексана прибавили 0,1 г CuSO_4 и постепенно ввели 10 мл ДУЭ. Получен полимер П-10 (см. табл. 1).

Озонированиe. Образец полимера П-10 озонировали при -30° , процесская ток кислорода, содержащего 5–6% озона, через раствор 2 г полимера в 30 мл этил-акетата. Процесс прерывали после поглощения теоретического количества озона. К раствору озона добавляли 4 г катализатора (Pd на активированном угле) и гидрировали при 760 мм и 20° . Поглощение водорода составляло 67% от рассчитанного.

Растворитель и летучие продукты реакции отгоняли при остаточном давлении 1—2 мм при 20°. По данной методике подвергнуто озонолизу 15,00 г полимера П-10 и получено 15,70 г продуктов гидрогенолиза озонидов, обладающих кислой реакцией и растворимых в холодных серном эфире и метаноле. В ИК-спектре этих продуктов имеются полосы поглощения в области 3500 см^{-1} (водородная связь), при 1770 и 1700 см^{-1} ($-\text{COOH}$ «мономер» и «димер», соответственно), а также полосы поглощения альдегидной (1725 см^{-1}) и сложноэфирной (1735 см^{-1}) групп.

Из 1 г продуктов озонолиза и 2 г 2,4-динитрофенилгидразина в 55 мл спирта, содержащем 50 г H_3PO_4 , при 20° получено 0,31 г смеси фенилгидразонов со средним содержанием азота 20,75%; после перекристаллизации — 0,09 г с 19,10% N. В табл. 3

Таблица 3

Озонолиз продукта реакции цис-14-полибутадиена с ДУЭ (28% мол. циклопропановых групп)

Вещество	C, %	H, %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, вес. %	% N в 2,4-динитрофенилгидразонах	Мол. вес
Продукты гидрогенолиза озонидов	57,52 57,79	7,39 7,38	13,27 13,41	19,10	200 ± 30
Вычислено для возможных продуктов					
$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	55,80	6,99	—	25,2	86
$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$	63,80	7,97	19,89	19,10	226
$\text{HOOC}-\overset{\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}}{\underset{\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}{\text{CH}}}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$	47,10 59,50	5,89 7,45	— 18,57	18,8 * 12,8 *	102 242

* Рассчитано для моногидразона. Вычисление по формуле: $\% = \frac{g_0 P_0}{g_{\Pi} P_{\Pi}} \cdot 100$ (где g_{Π} и g_0 — вес исходного полимера и озонидов, P_{Π} и P_0 — вес. % C или OC_2H_5 в исходном полимере и озонидах), показывает, что в продуктах гидрогенолиза озонидов учтено 77,4% углеродного скелета и 87,2% этоксильных групп полимера.

приведены данные анализов продуктов гидрогенолиза озонидов и выделенного фенилгидразона в сопоставлении с рассчитанными для некоторых возможных соединений.

Конкурирующие реакции ДУЭ с П-3 и циклогексеном. К 5%-ному раствору П-3 или П-10 (см. табл. 1) и эквивалентного (по содержанию двойных связей) количества циклогексена в присутствии стеарата меди (0,001 моль/л) при 65 или 80° и интенсивном перемешивании при капывали этиловый ДУЭ. Разложение ДУЭ контролировали по выделению азота.

После завершения реакции полимерный продукт осаждали спиртом, сушили и по модифицированному методу Фибека — Брехера [20] определяли содержание этоксильных групп. Раствор после отделения полимера концентрировали, и методом газожидкостной хроматографии определяли выход карбэтоксиноркарана, используя в качестве внутреннего стандарта диметиловый эфир дистиленгликоля. Условия хроматографического анализа: хроматограф УХ-1 с детектором по теплопроводности, колонка диаметром 3 мм и длиной 3 м , неподвижная фаза — 10% трицианэтоксипропана на целике 545, 130°, скорость гелия 60 $\text{мл}/\text{мин}$.

Относительную константу скорости реакции двойных связей в полимерах вычисляли по формуле Ингольда — Смита [21]:

$$k_{\text{отн}} = \frac{k_x}{k_y} = \frac{\lg x/x_0}{\lg y/y_0},$$

где k_x и k_y — константы скорости реакций двойной связи в полимере и в циклогексене с карбэтоксикарбеном; x_0 и x — начальные и конечные концентрации непредельных звеньев полимера в реакционной смеси, а y_0 и y — соответствующие величины для циклогексена (в моль/л).

Характеристическую вязкость полимеров в растворах в толуоле определяли в вискозиметре с висящим уровнем, температуру стеклования — на приборе Марея [22].

Усилие и относительное удлинение при разрыве определяли на регистрирующем динамометре для образцов неориентированных пленок толщиной 2,5 мм , отлитых из бензольных растворов. Для образцов П-10 — также из растворов в циклогексане, а для П-7 — из растворов в этилацетате. Величины δ и ϵ для таких пленок совпадали с соответствующими величинами для пленок, полученных из бензольных растворов.

Выводы

1. Разработан метод получения стереорегулярных полимеров, содержащих боковые сложноэфирные группы, посредством присоединения карбоксикарбенов к полимерам сопряженных диенов.

2. Методом ИК-спектроскопии показана стереоселективность реакции присоединения карбалкоксикарбенов, приводящая к преобладанию антиформы циклопропановых групп.

3. Прослежено изменение физико-механических свойств полимеров в зависимости от степени превращения двойных связей.

4. Методом озонолиза показано отсутствие блочного расположения циклопропановых звеньев в цепи при глубине превращения до 30%.

5. Методом конкурирующих реакций показана неизменность относительной реакционноспособности двойных связей в цепи полимера в ходе реакции.

Институт высокомолекулярных
соединений

Поступила в редакцию
12 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Chemical reactions of polymers, Ed. E. M. Fettes, N. Y. L., 1964: а) J. Wicklitz, p. 187; б) J. Scanlan, p. 125; в) P. J. Canterino, p. 149; г) M. A. Golub, p. 107; д) C. Pinazzi, p. 221.
2. H. P. Brown, Rubber Chem. and Technol., 30, 1347, 1957.
3. C. Pinazzi, G. Levesque, Compt. Rend., 260, 3393, 1965; Симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 625.
4. J. Lal, W. M. Saltman, J. Polymer Sci., 4, А-1, 1637, 1966.
5. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Авт. свид. № 176065, 1961; Бюлл. изобретений, № 21, 47, 1965.
6. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Н. Д. Виноградова, Высокомолек. соед., 8, 186, 1966.
7. W. von Doering, A. K. Hoffman, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6162, 1954.
8. W. von Doering, L. H. Klooster, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1989, 1961.
9. P. S. Skell, R. M. Etter, Proc. Chem. Soc., 1961, 443.
10. R. H. Hansen, T. de Benedictis, W. M. Martin, Trans. and Proc. Inst. Rubber Industry, 39, Т 290, 1963.
11. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Р. Р. Костиков, Высокомолек. соед., Е9, 720, 1967.
12. F. G. Fischer, H. Dull, L. Ertel, Ber., 65, 1468, 1932.
13. С. Е. Бреслер, Л. М. Пырков, С. Я. Френкель, Л. А. Лайус, С. И. Кленин, Высокомолек. соед., 4, 250, 1962.
14. И. А. Туторский, С. В. Новиков, Б. А. Догадкин, Высокомолек. соед., 6, 2463, 1964; Ж. физ. химии, 39, 2157, 1965.
15. P. S. Skell, R. M. Etter, Chem. and Industr., 1958, 624.
16. А. А. Васильев, Ж. общ. химии, 17, 923, 1947.
17. И. А. Прилежаев, Органические перекиси и применение их для окисления непредельных соединений, СПБ, 1912.
18. M. A. Golub, S. A. Fugua, W. S. Blaccas, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4981, 1962.
19. E. B. Forge, W. A. Gersdorff, N. Green, M. S. Schneckter, J. Organ. Chem., 17, 381, 1952.
20. А. И. Лебедева, Э. С. Писаренко, Ж. аналит. химии, 17, 636, 1962.
21. С. К. Ingold, M. S. Smith, J. Chem. Soc., 1938, 905.
22. А. И. Марей, Сб. «Физика и физико-химия высокомолекулярных соединений», Доклады на VII Всесоюзн. конф. по высокомолекулярным соединениям, Изд-во АН СССР, 1952, стр. 274.

ADDITION OF CARBALKOXYCARBENES TO POLYMERS OF CONJUGATED DIENES

I. S. Lishanskii, V. A. Tsigtochtsev

Summary

Method of preparation of stereoregular polymers with side ester groups by addition of carbalkoxycarbenes to diene polymers has been developed. Stereospecificity of the addition giving mainly antiform of cyclopropane rings has been proved by infrared spectroscopy. Change of the polymer physico-chemical behavior in dependence on degree conversion of double bonds has been followed. Absence of block distribution of cyclopropane units in chain at conversion below 30% has been shown by ozonolysis. By method of competitive reactions constancy of reactivity of double bonds in chains is course of the reaction has been proved.