

Выводы

- При сополимеризации ε -капролактама с гексаметилендиаммониевыми солями оксибензолдикарбоновых кислот получены сополиамиды с ароматическими оксигруппами.
- Полимеры с наибольшим молекулярным весом получаются при добавке соли 5-оксизофталевой кислоты.
- Введение ароматических оксигрупп в полиамиды придает им способность растворяться в разбавленных водных растворах щелочей.
- При сочетании оксисодержащих полиамидов с диазосоединениями были получены полимерные азокрасители.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
8 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

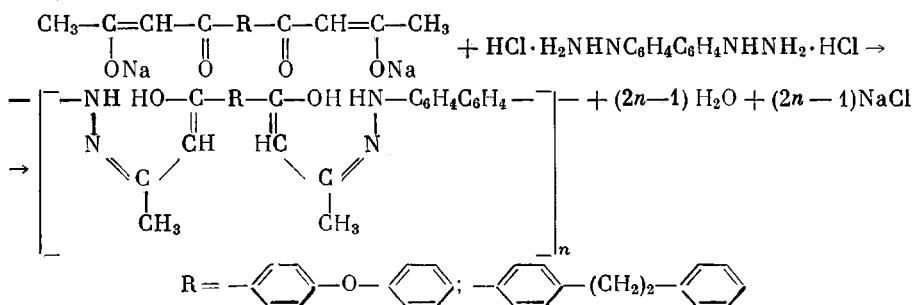
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, Высокомолек. соед., 8, 803, 1966.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич, А. Б. Раскина, Высокомолек. соед., А9, 2198, 1967.
- М. Н. Богданов, А. У. Лещинер, Л. А. Пляшкевич. Хим. волокна, 1967, № 3, 8.
- Л. Н. Николаенко, Лабораторный практикум по промежуточным продуктам и красителям, изд-во «Высшая школа», 1961.

УДК 541.64:678.6

СИНТЕЗ ПОЛИПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ Na-ЕНОЛЯТОВ бис-(β -ДИКЕТОНОВ)

*В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин,
А. П. Травникова*

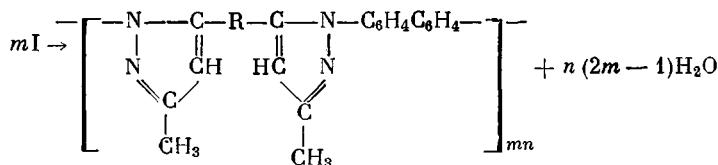
Полифенилпираэзолы на основе бис-(β -дикетонов) и дигидразинов известны [1—3] и представляют большой интерес благодаря наличию у них комплекса ценных свойств: высокой термостойкости, устойчивости к действию концентрированных кислот и щелочей, механической прочности и др. Однако они неплавки и нерастворимы в органических растворителях, что затрудняет их переработку в изделия. Используя Na-еноляты линейных бис-(β -дикетонов) и хлоргидраты дигидразинов, мы получили полифенилпираэзолы двухстадийным методом. На первой стадии при проведении реакции при низкой температуре (25—40°) в течение 15—60 час. в гексаметилфосфамиде (ГМФА) получены полигидразоны (или их тautомерные формы) по реакции:



Полигидразоны представляют собой окрашенные продукты (от оранжевого до коричневого цвета), с т. размягч. 200—250°, растворимые в таких

органических растворителях, как диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид, ГМФА; $\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в трикрезоле 0,3. Растворимость и плавкость полигидразонов позволяет на этой стадии изготавливать из них изделия (пленки).

Вторая стадия заключается в циклодегидратации полученных полигидразонов и осуществляется нагреванием их в вакууме в течение нескольких часов



Глубина циклизации зависит от температуры и продолжительности нагревания полимера, что было доказано ИК-спектрами полимеров, прогретых разное время и при разных температурах. Наиболее полно циклизация проходит при 200—250° в течение 6 час.

Полифениленпиразолы — твердые продукты, окрашенные от коричневого до черного цвета, с металлическим блеском. Они не растворимы даже в конц. H_2SO_4 и 92%-ной HCOOH .

Экспериментальная часть

4,4'-бис-(Ацетоацетил)дифенилоксид и 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтан получены по известной методике [3] и имели т. пл. 152—153° и 149—150° соответственно. *На-еноляты бис-(β -дикетонов)* получены по общей методике прикальванием раствора свежеприготовленного этилата натрия (0,1312 г Na в 10 мл абсолютного этилового спирта) к раствору 1 г *бис-(β -дикетона)* в 150—200 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 час. На следующий день отгоняли в вакууме растворитель досуха, полученный осадок тщательно промывали абсолютным эфиrom, сушили в токе сухого воздуха в вакууме при температуре бани ~ 80° до постоянного веса; выход количественный.

Хлоргидрат 4,4'-дигидразинодифенила получали по описанной методике [1].

Получение полимеров. 1. К суспензии 0,56 г *Na-енолята 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилэтана* в 10 мл ГМФА постепенно порциями добавляли 0,408 г хлоргидрата 4,4'-дигидразинодифенила. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 48 час. и затем нагревали 7 час. при 40°. Отфильтровывали осадок и полимер из раствора осаждали метанолом или этанолом, отфильтровывали выпавший полимер и промывали кипящим этиловым спиртом. Выход 70—80%, т. размягч. 210—220°, $\eta_{\text{пр}}$ 0,5%-ного раствора в трикрезоле 0,2.

Найдено, %: С 77,81; 77,98; Н 6,10; 5,83; N 10,73; 10,84.
 $[\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2]_n$. Вычислено, %: С 77,24; Н 6,10; N 10,59.

Дальнейшее нагревание полигидразона проводили при 200—250° в вакууме (1 мм) в течение 6 час. Получили с количественным выходом коричневое вещество, нерастворимое в конц. H_2SO_4 .

Найдено, %: С 80,28; 80,68; Н 5,25; 5,57; N 11,42; 11,18.
 $[\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_4]_n$. Вычислено, %: С 82,89; Н 5,72; N 11,37.

2. К суспензии 0,535 г *Na-енолята 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида* в 10 мл ГМФА постепенно порциями добавляли 0,408 г хлоргидрата 4,4'-дигидразинодифенила. Реакционную смесь перемешивали в течение 48 час. при комнатной температуре, а затем нагревали 12 час. при 40°. После отделения осадка полимер из раствора осаждали метанолом. Выход поли-

мера $\sim 85\%$, т. размягч. 200° , $\eta_{ap} 0,26$ ($0,5\%$ -ный раствор в трикрезоле); полимер растворим в ДМФА и диметилацетамиде.

Найдено, %: С 74,53; 74,72; Н 5,43; 5,56; N 10,97; 11,12.
[C₃₂H₂₈N₄O₈]_n. Вычислено, %: С 74,39; Н 5,46; N 10,84.

Дальнейшее нагревание полученного полигидразона в вакууме при $200-250^\circ$ с количественным выходом дало темно-коричневое (почти черное) вещество, нерастворимое с конц. H₂SO₄.

Найдено, %: С 81,03; 80,89; Н 5,37; 5,43; N 11,47; 11,28.
[C₃₂H₂₄N₄O]_n. Вычислено, %: С 79,97; Н 5,03; N 11,66.

Выводы

Получены полифениленпиразолы двухстадийным методом при взаимодействии Na-енолятов линейных бис-(β -дикетонов) и хлоргидрата 4,4'-дигидразинодифенила.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
8 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, Химия гетероциклич. соед., 1967, 880.
2. J. P. Schaefer, J. Z. Bergtram, J. Polymer Sci., B3, 95, 1965.
3. В. В. Коршак, Б. С. Кронгауз, А. М. Берлин, Высокомолек. соед., 6, 1078, 1964.

УДК 678.01:54

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОСТИ СРЕДЫ НА СПЕЦИФИЧЕСКУЮ РАДИКАЛЬНУЮ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А. А. Берлин, Р. Н. Белова, А. П. Фирсов

Влияние полярности среды на скорость протекания радикальных реакций мало исследовано. Практически отсутствуют работы, в которых указанное влияние было бы систематически прослежено. Вследствие специфических особенностей строения полисопряженных соединений можно ожидать, что при взаимодействии с ними радикалов полярность среды должна играть существенную роль. Ограничимся при рассмотрении указанного вопроса диполь-дипольным взаимодействием реагирующих молекул, которое, как известно, учитывается уравнением Киркуда:

$$\lg k = \lg k_{(r)} - \frac{1}{kT} \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \left(\frac{\mu_R^2}{r_R^3} + \frac{\mu_\pi^2}{r_\pi^3} - \frac{\mu_+^2}{r_+^3} \right), \quad (1)$$

где $k_{(r)}$ — константа скорости в среде с $\epsilon = 1$, μ_R ; μ_π ; μ_+ — дипольные моменты соответственно радикала, полисопряженного соединения и активированного комплекса, r_R , r_π , r_+ — радиусы соответственно радикала, молекул полисопряженного соединения и активированного комплекса, ϵ — диэлектрическая постоянная среды. Очевидно, количественная зависимость константы скорости от диэлектрической постоянной среды будет опреде-