

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Tom (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

M 1

УДК 541.64:678.67

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ бис-(β -ДИКЕТОНОВ) С ДИГИДРАЗИДАМИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

E. C. Кронгауз, В. В. Коршак, А. М. Берлин

В последние годы заметно возрос интерес к тетракетонам, которые, благодаря своей большой реакционной способности, явились исходными соединениями для синтеза разнообразных продуктов, в том числе и высокомолекулярных. Так, на основе тетракетонов уже получены новые термостойкие полимеры, содержащие в макромолекулах гетероциклы: полипиразолы [1], полихинолины [2], полихиноксалины [3], а также координационные полимеры с различными металлами [4].

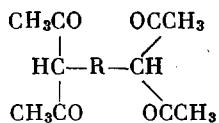
Реакции полициклизации и циклоорганизации являются сравнительно новыми в полимерной химии и их дальнейшее развитие должно расширить и области использования тетрафункциональных соединений, в том числе и тетракетонов.

В связи с этим интерес представляет химия тетракетонов: их структурные особенности, кето-енольная тautомерия, реакционная способность и специфика, обусловленная наличием четырех карбонильных групп в молекуле.

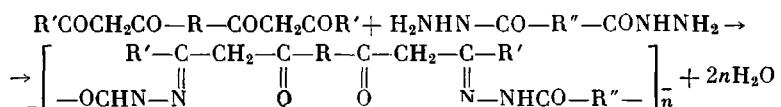
Данная работа посвящена изучению взаимодействия бис-(β -дикетонов) с дигидразидами дикарбоновых кислот путем кинетического исследования реакции 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида с дигидразидом адициновой кислоты.

Обсуждение результатов

В реакции поликлинизации были использованы бис-(β -дикетоны) двух типов: линейного строения, типа $R'COCH_2CO-R-COCH_2COR'$ и разветвленного строения типа

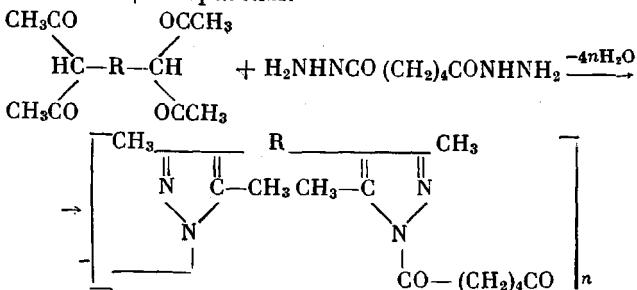


При этом было отмечено, что все линейные бис-(β -дикетоны), а также 1,1,2,2-тетраацетилэтан и 1,1,3,3-тетраацетилпропан в результате многочасового кипячения в абсолютном этаноле с дигидразидом адипиновой кислоты образуют лишь промежуточные продукты реакции поликлинизации — полиацилгидразоны:



Для превращения полиацилгидразонов в полиацилпиразолы требуется дальнейшее нагревание их при температурах порядка 200°. Полигидразон тетраацетилэтана при этом разлагается, а полигидразон 1,1,3,3-тетраацетилпропана превращается в полипиразол лишь наполовину.

Остальные разветвленные бис-(β -дикетоны) в аналогичных условиях (кипячение в абсолютном этаноле) реагируют весьма энергично, сразу превращаясь в полиацилпиразолы:



Для выяснения причин различной реакционной способности и различного поведения линейных и разветвленных бис-(β -дикетонов) в реакции с гидразидами дикарбоновых кислот было подробно изучено строение исходных бис-(β -дикетонов) и свойственная им кето-енольная тautомерия, а также проведено кинетическое изучение реакции образования полигидразона на примере взаимодействия 4,4'-бис-(акетоацетил)дифенилоксида с дигидразидом адипиновой кислоты.

Проведенное изучение строения исходных *бис*-(β -дикетонов) с помощью УФ- и ИК-спектров и спектров ПМР показало, что все линейные *бис*-(β -дикетоны) и 1,1,2,2-тетраацетилэтан ($R = -$) являются 100%-ными *цикло*-енолами как в твердом состоянии, так и в растворе в 95%-ном этаноле, так как имеют интенсивные полосы поглощения только в области 1600—1620 cm^{-1} , характерные для *цикло*-енолов. УФ-спектр 1,1,2,2-тетраацетилэтана показал $\lambda_{\text{макс}} = 285 \text{ мкм}$, а $\lg \varepsilon = 4,15$, что также указывает на его *цикло*-енольную структуру. 1,1,3,3-Тетраацетилпропан ($R = \text{CH}_2$) енолизован на 50%, на что указывает его ИК-спектр, в котором имеется поглощение приблизительно равной интенсивности как в области 1600—1615 cm^{-1} , так и в области 1700—1730 cm^{-1} . Остальные разветвленные *бис*-(β -дикетоны): 1,4-*бис*-(2',2'-диацетоэтил)бензол ($R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$), 4,4'-*бис*-(2'',2''-диацетоэтил)дифенил ($R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) и 4,4'-*бис*-(2'',2''-диацетоэтил)дифенилоксид ($R = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) су-

Таблица 1

НМР-спектры мас (р. диоксилов)			
Соединения	Растворитель	Химический сдвиг	Степень енолизации тетракетона, %
1,1,2,2-Тетраацетилэтан	CHCl ₃	16,85	100
1,1,3,3-Тетраацетилпропан	CCl ₄	15,80	50
1,4-бис-(2',2'-Диацетоэтил) бензол	CHCl ₃	19,90	20
4,4'-бис-(Ацетоацетил) дифенилоксид	CHCl ₃	16,27	100

ществуют преимущественно в кетонной форме; они имеют интенсивное поглощение в области $1700-1730 \text{ см}^{-1}$, характерное для валентных колебаний карбонильной группы. У первых двух кетонов полосы поглощения в области $1600-1620 \text{ см}^{-1}$ совершенно отсутствуют, у 4,4'-бис-(2",2"-диакетоэтил)дифенилоксида в этой области наблюдается очень слабое поглощение. Полученные нами результаты согласуются с имеющимися литературными данными [5].

Для четырех наиболее типичных бис-(β -дикетонов) были сняты спектры ПМР на спектрометре «Хитачи Н-60» при 34° с использованием

тексаметилдисилоксана в качестве внутреннего эталона. Во всех исследуемых соединениях в слабых магнитных полях обнаружен сигнал гидроксильного протона *цис*-енольной формы. Химические сдвиги протонов OH-группы, измеренные в δ -шкале, и расчеты енолизации исследованных бис-(β -дикетонов) приведены в табл. 1.

Кинетику реакции образования полигидразона при взаимодействии 4,4'-бис-(акетоацетил)дифенилоксида и гидразида адипиновой кислоты изучали в растворе в диметилформамиде (ДМФА) при 90, 100, 110 и 120° методом УФ-спектроскопии. Метод titрования енольных групп метилатом натрия, успешно примененный Виноградовым [6] для изучения кинетики поликоординации на основе этого же бис-(β -дикетона), в данном случае оказался непригодным, так как концентрация енольных групп не изменялась в процессе образования полигидразона из кетона.

Для измерения концентрации полигидразонов, образующихся в процессе реакции, была использована область спектра между 395 и 405 мкм (рис. 1), в которой поглощение кетона практически отсутствует, а поглощение полигидразона достаточно велико, и между 325 и 335 мкм, где находятся максимумы поглощения исходного кетона и получающегося полигидразона. Расчеты концентраций полигидразонов проводили по уравнению:

$$D = \varepsilon_r c_r d, \quad (1)$$

где c_r — концентрация полигидразона, моль/л (мольную концентрацию полигидразона рассчитывали условно, исходя из молекулярного веса повторяющегося звена полимера), d — толщина слоя, см, ε — коэффициент экстинкции.

Так как оптическая плотность растворов в области 325—335 мкм является суммой оптических плотностей кетона и полигидразона, то для расчетов концентраций кетона было использовано уравнение:

$$D = D_r + D_k = \varepsilon_r c_r d + \varepsilon_k c_k d, \quad (2)$$

откуда

$$c_k = \frac{D - \varepsilon_r c_r d}{\varepsilon_k d},$$

Рис. 2. Влияние воды на вязкость полигидразона:

1 — 0,5%-ный раствор полигидразона в сухом ДМФА; 2 — то же в ДМФА с добавкой воды

где c_k — концентрация кетона. Значение ε для соответствующих длин волн взяты из УФ-спектров кетона и полигидразона.

Специальными опытами было показано, что при выбранных длинах волн 325, 330, 335 и 395, 400, 405 мкм наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации кетона и полигидразона. С целью повышения точности метода, измеряли оптические плотности растворов двух параллельных проб при трех длинах волн и затем находили среднее значение c_r и c_k по уравнениям (1) и (2). Кроме того, на основании данных УФ-спектроскопии серии стандартных растворов с известными концентрациями кетона и полигидразона был построен градиуровочный график истинных и найденных концентраций полимера, поль-

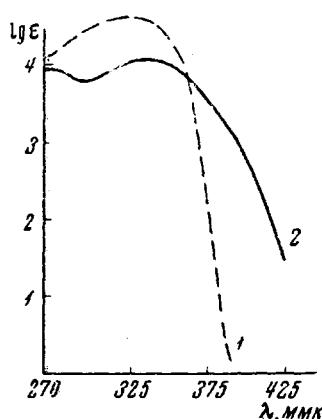


Рис. 1. УФ-спектры:

1 — 4,4'-бис-(акетоацетил)дифенилоксида, 2 — полиацилгидразона 4,4'-бис-(акетоацетил)дифенилоксида и дигидразида адипиновой кислоты

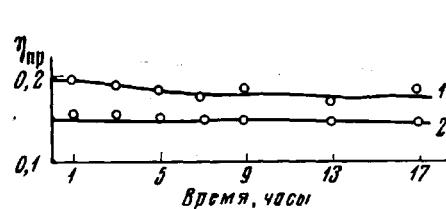


Рис. 2. Влияние воды на вязкость полигидразона:

1 — 0,5%-ный раствор полигидразона в сухом ДМФА; 2 — то же в ДМФА с добавкой воды

нах волн 325, 330, 335 и 395, 400, 405 мкм наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации кетона и полигидразона. С целью повышения точности метода, измеряли оптические плотности растворов двух параллельных проб при трех длинах волн и затем находили среднее значение c_r и c_k по уравнениям (1) и (2). Кроме того, на основании данных УФ-спектроскопии серии стандартных растворов с известными концентрациями кетона и полигидразона был построен градиуровочный график истинных и найденных концентраций полимера, поль-

зуюсь которыми мы вводили поправку к найденным значениям концентраций полигидразона.

Проведенные исследования реакции образования полиацилгидразона показали, что в выбранных условиях эксперимента (ДМФА, 90—120°)

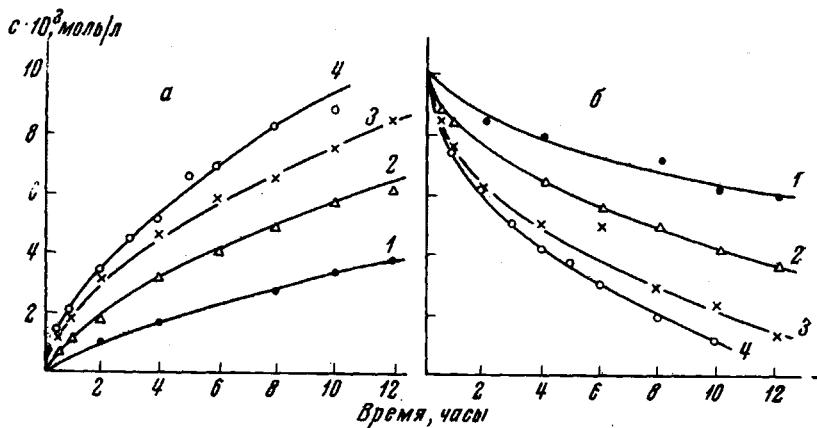


Рис. 3. Изменение концентрации полиацилгидразона (а) и кетона (б) в процессе реакции:

1 — 90, 2 — 100, 3 — 110, 4 — 120°

этот процесс подчиняется закономерностям необратимых реакций 1-го порядка. На это указывает отсутствие деструкции полиацилгидразона (рис. 2) при кипячении в ДМФА с избытком воды, параболическая форма кривых зависимости выхода полигидразона и убыли кетона от продол-

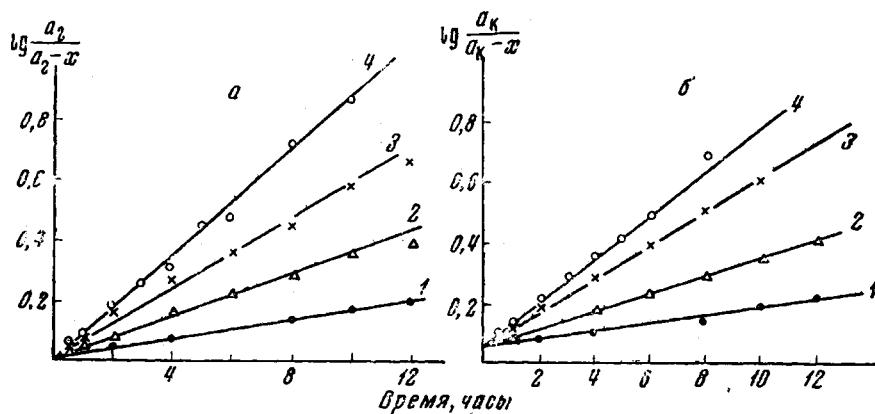


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{a_t}{a_r - x}$ и $\lg \frac{a_k}{a_k - x}$ от продолжительности реакции при:

1 — 90, 2 — 100, 3 — 110, 4 — 120°

жительности реакции при разных температурах (рис. 3) и линейная зависимость $\lg \frac{a_t}{a_r - x}$ и $\lg \frac{a_k}{a_k - x}$ от продолжительности реакции τ (где a_t — концентрация полигидразона при 100%-ном прохождении реакции, a_k — начальная концентрация кетона, x — концентрация полигидразона и про-реагировавшего кетона в данный момент) (рис. 4).

Полученные константы скорости реакции образования полигидразона и убыли кетона при разных температурах приведены в табл. 2, откуда следует, что и реакция расхода кетона также является реакцией первого порядка.

Вывод о порядке реакции был подтвержден получением тех же значений для констант скоростей реакции образования полигидразона ($k_r = 19,32 \cdot 10^{-2}$ час $^{-1}$) и убыли кетона ($k_k = 18,70 \cdot 10^{-2}$ час $^{-1}$) при проведении реакции (120°) с концентрациями исходных веществ вдвое меньшими ($c = 0,15$ моль/л) по сравнению с обычными ($c = 0,3$ моль/л).

Совпадение констант скоростей образования полигидразона и убыли кетона при различных температурах (табл. 2, различие находится в пределах ошибки эксперимента) указывает на близость энергий активации этих двух процессов, которые составляют 17 ккал/моль.

Таблица 2

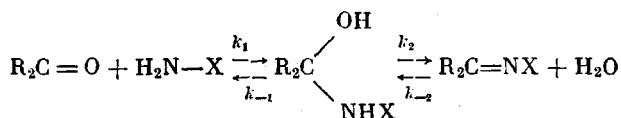
Константы скорости реакции образования полигидразона и убыли кетона

Темпера- тура ре- акции, °C	$k_r \cdot 10^2$, час $^{-1}$	$k_k \cdot 10^2$, час $^{-1}$	$k_{\text{средняя}}$
90	3,70	3,46	$3,58 \pm 0,12$ (3,5%)
100	8,30	7,47	$7,88 \pm 0,41$ (5%)
110	14,20	13,61	$13,90 \pm 0,3$ (2%)
120	20,80	18,00	$19,40 \pm 1,40$ (7%)

Полученные нами результаты оказались несколько неожиданными, а именно, сочетание двух таких факторов, как первый порядок реакции и необычайно высокая энергия активации для мономолекулярного процесса.

Взаимодействие бис-(β -дикетонов) с дигидразидами дикарбоновых кислот отно-

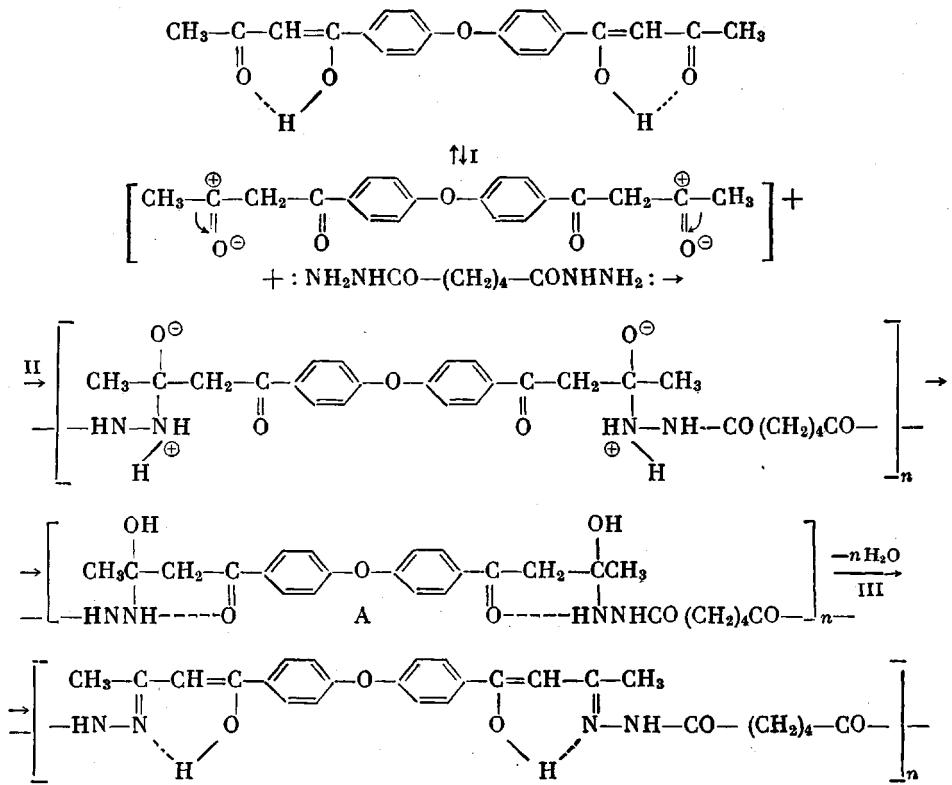
сится к реакциям карбонильных соединений, которые протекают по двухступенчатому механизму через стадию присоединения аминной компоненты по карбонильной группе с последующим отщеплением воды от неустойчивого аддукта, по схеме [6]:



Наиболее подробно изучено образование оксимов и семикарбазонов и показано, что оно протекает как обычный, катализируемый кислотой, процесс, причем лимитирующей стадией при низких концентрациях реагентов является образование промежуточного аддукта (равновесная концентрация), а при высоких концентрациях реагентов — скорость его дегидратации. В первом случае реакция имеет второй порядок, а во втором — первый порядок [7]. По мнению Гаммета [8] кинетика и механизм реакций образования гидразонов являются аналогичными, но они изучены менее подробно. Имеющиеся в литературе данные о взаимодействии фенилгидразина с карбонильными соединениями подтверждают эту точку зрения. Так, при взаимодействии фенилгидразина с *m*-нитробензальдегидом, образование фенилгидразона протекало как мономолекулярный процесс; лимитирующей стадией реакции являлась дегидратация быстро образующегося промежуточного аддукта.

Аналогичная реакция фенилгидразина с ацетофеноном была бимолекулярной при низкой концентрации первого, что обусловливало низкую равновесную концентрацию карбиноламина [9]. Подобное смещение порядка реакции в зависимости от условий ее проведения отмечено рядом авторов [10, 11].

В свете сложившихся представлений о реагировании аминов с карбонильными соединениями полученные нами экспериментальные данные могут быть интерпретированы следующим образом. Исследуемая реакция может быть представлена в виде развернутой схемы:



Очевидно, в данном случае II стадия не может быть лимитирующей в общей скорости процесса образования полигидразона, так как в этом случае реакция протекала бы как бимолекулярная и описывалась уравнением второго порядка. Значит, определяющей является либо I, либо III стадия.

Поэтому вполне понятным кажется предположение, что лимитирующей стадией, определяющей кинетику процесса, в нашем случае является I стадия — разрыв водородной связи в устойчивом шестичленном цикле и кетонизация исходного бис-(β-дикетона), существующего, как уже отмечалось выше, преимущественно в цис-енольной форме. Однако полученная энергия активации — 17 ккал/моль — необычно велика для водородной связи в кето-енольном превращении, если проводить аналогию с ацетилацетоном, для которого эта энергия не превышает 9 ккал/моль. Это заставляет усомниться в правильности такого предположения. По-видимому, I-я стадия, хотя и протекает медленно, все же не определяет кинетику всего исследуемого процесса.

Очевидно, по аналогии с приведенными выше реакциями монокарбонильных соединений, лимитирующей стадией в образовании полигидразонов является III стадия. Следует учесть, что промежуточное соединение A, в нашем случае, в отличие от подобных соединений-монокетонов, также стабилизировано за счет внутримолекулярной водородной связи $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{N} <$ (более прочной чем связь $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-$), что препятствует легкому отщеплению воды. Эти соображения вполне коррелируются с полученной величиной энергии активации 17 ккал/моль, так как в этом случае энергия расходуется не только на разрыв водородной связи, но и на дегидратацию промежуточного аддукта.

Косвенным подтверждением правильности такого вывода является тот факт, что если бы лимитирующей являлась I-я стадия, на константу ско-

ности процесса образования полигидразона не влияла бы природа аминной компоненты; константа скорости реакции определялась бы только тетракетоном.

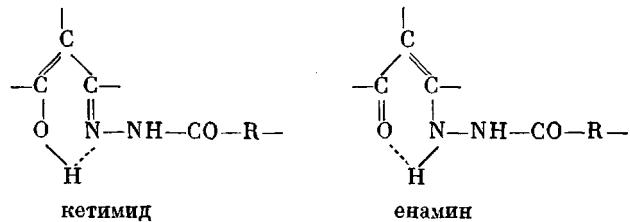
Вместе с тем, имеющиеся у нас качественные данные указывают на существенную зависимость скорости процесса образования полигидразона от взятого в реакцию дигидразида дикарбоновой кислоты.

Для объяснения необычно большой величины энергии активации реакции можно было бы привлечь предположение об образовании сольватированного комплекса *бис*-(β -дикетонов) с растворителем (ДМФА), диссоциация которого и определяет скорость реакции и ее порядок. Однако наличие подобного комплекса должно было бы отразиться на УФ-спектрах *бис*-(β -дикетона); между тем спектры кетона в различных растворителях (ДМФА, этанол, бензол) аналогичны.

Спектральные исследования строения *бис*-(β -дикетонов), а также кинетическое изучение реакции образования полигидразона объясняют наблюдавшиеся экспериментальные различия в ходе реакции *бис*-(β -дикетонов) и дигидразидов дикарбоновых кислот.

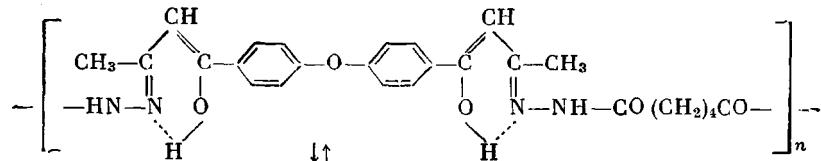
Совершенно очевидно, что взаимодействие гидразида будет легче протекать с кетонной формой *бис*-(β -дикетона), имеющей свободную карбонильную группу и значительно труднее с *цикло*-енолами, у которых карбонильная группа связана достаточно прочной водородной связью в устойчивое шестичленное кольцо. В этом случае реакция всегда останавливается на первой стадии — образовании полигидразона, что обусловлено также и его хелатной структурой с водородной связью. На это указывает наличие в ИК-спектрах полиацилгидразонов, помимо интенсивной полосы поглощения в области 1720 cm^{-1} , отнесенной к колебаниям C=O-группы гидразида, полосы поглощения в области $1600—1620\text{ cm}^{-1}$, характерной для *цикло*-енола. Кроме того, в УФ-спектре полиацилгидразона, например на основе 4,4'-*бис*-(ацетоацетил)дифенилоксида и дигидразида адипиновой кислоты, имеется $\lambda_{\max} = 335\text{ nm}$, а сдвиг λ_{\max} за 300 nm приписывают наличию хелатной группировки с водородной связью [5].

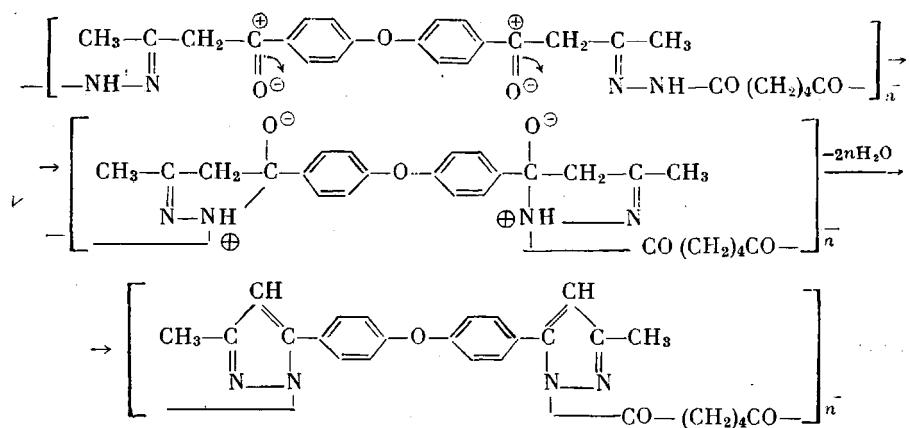
Енолизация полиацилгидразонов может осуществляться как в виде кетимидной, так и енаминной структур [12].



Сделать выбор между этими структурами крайне трудно, но обе они стабилизированы внутримолекулярной водородной связью, что затрудняет атаку карбонильного кислорода азотом. В кетогидразоне таких препятствий нет.

Если предположить, что вторая стадия — образование пиразольного цикла — также протекает в кетонной форме гидразона (аналогично первой стадии), которая для *цикло*-енолизованных полиацилгидразонов энергетически невыгодна, то естественно, что для завершения процесса циклизации дополнительна требуется энергия:





Эта энергия расходуется на разрыв водородной связи в полигидразоне, его кетонизацию и присоединение по карбонильной группе второй части гидразида с последующим отщеплением воды.

Таким образом, чем выгоднее дикетонная форма *бис*-(β -дикетонов), тем соответственно, выгоднее кето-гидразонная форма и тем легче идет образование пиразольного цикла.

Как можно было ожидать, разветвленные бис-(β -дикетоны), вследствие отсутствия енолизации, являются гораздо более реакционноспособными по сравнению с линейными и в тех же условиях (кипящий этанол) образуют при взаимодействии с дигидразидами кислот прямо полиацилпирацолы.

Экспериментальная часть

Все использованные в работе бис-(β -дикетоны) и дигидразид адипиновой кислоты получены по известным методикам и соответствовали литературным данным [13].

Диметилформамид (ДМФА) был высущен и очищен по способу, предложенному Прю и Шеррингтоном [14], чистоту его контролировали газожидкостной хроматографией и отсутствием поглощения в УФ-спектрах в области от 280 до 410 мк. Чистоту 4,4'-бис-(апетоацетил)дифенилоксида и полигидразона, которые явились моделью для УФ-спектра (рис. 1) и из которых приготовлены стандартные растворы для градуировочного графика, проверяли по постоянству УФ-спектров после дополнительной очистки.

Для изучения кинетики реакцию проводили в тонкостенных запаянных ампулах объемом около 2 мл. В ампулу помещали 0,15 г заранее приготовленной эквимолекулярной смеси исходных реагентов и 1 мл ДМФА. При всех выбранных температурах использовали ультратермостат с глицерином; колебания температуры во время опытов не превышали $\pm 0,2^\circ$. По истечении определенного времени две ампулы быстро

Таблица 3

УФ-спектры реакционной смеси 4,4'-бис-(акетоацетил)дифенилоксида и дигидразида адициновой кислоты при 120°

$\lambda, \text{мкм}$	ε_{Γ}	ε_K	$\tau, \text{часы}$	0,5	1	2	3	4	5	6	8
395	800	—	D	0,960	0,146	0,234	0,304	0,347	0,437	0,457	0,542
			c_r	1,20	1,82	2,92	3,80	4,34	5,46	5,710	6,77
400	520	—	D	0,637	0,091	0,147	0,195	0,222	0,288	0,297	0,354
			c_r	1,22	1,75	2,82	3,75	4,29	5,58	5,71	6,80
405	305	—	D	0,385	0,052	0,090	0,114	0,131	0,182	0,174	0,217
			c_r	1,26	1,70	2,95	3,73	4,27	5,96	5,70	7,11
			$c_r c_p$	1,23	1,76	2,90	3,76	4,30	5,50	5,71	6,80
			$c_r \text{ испр}$	1,40	2,00	3,40	4,35	5,00	6,50	6,75	8,10
325	11040	42600	D	0,360	0,332	0,304	0,263	0,233	0,232	0,207	0,168
			c_K	8,08	7,27	6,25	5,04	4,16	3,76	3,11	1,84
330	11520	41800	D	0,360	0,327	0,300	0,260	0,229	0,230	0,205	0,17
			c_K	8,22	7,27	6,23	5,02	4,10	3,71	3,04	1,83
335	11720	39700	D	0,342	0,310	0,285	0,246	0,221	0,220	0,198	0,166
			c_K	8,20	7,21	6,17	4,91	4,09	3,62	2,99	1,79
			$c_K c_D$	8,16	7,25	6,22	4,95	4,12	3,70	3,03	1,82

охлаждали до 0°, тщательно отмывали от глицерина, высушивали и разбивали в колбе под слоем 30 мл ДМФА с таким расчетом, чтобы начальная концентрация кетона была $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Спектры всех растворов сняты на спектрометре СФ-4А в кварцевых кюветах с толщиной слоя $d = 1$ см для $\lambda = 395$, 400 и 405 мкм и $d = 0,01$ см для $\lambda = 325$, 330 и 335 мкм. Необходимая для измерений концентрация достигалась разбавлением ДМФА. В табл. 3 в качестве примера приведен опыт при температурах реакции 120°.

Выводы

1. Изучена кинетика образования полиацилгидразона на примере взаимодействия 4,4'-бис-(ацетоацетил)дифенилоксида и гидразида адипиновой кислоты.

2. Найдено, что в условиях эксперимента этот процесс подчиняется закономерностям необратимых реакций первого порядка; определены константа скорости и энергия активации данной реакции.

3. Сделано заключение о том, что лимитирующей стадией, определяющей кинетику всей реакции, является дегидратация промежуточного поликарбоноламина, стабилизированного внутримолекулярной водородной связью.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, J. Polymer Sci., A3, 2415, 1965.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, А. П. Травникова, Высокомолек., соед., B9, 171, 1967.
3. J. K. Stille, J. R. Williamson, J. Polymer Sci., B2, 203, 209, 1964.
4. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. И. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959.
5. D. E. Martin, W. C. Fernelius, M. Shamma, J. Amer. Chem. Soc., 80, 4894, 1958; 81, 130, 1959.
6. М. Г. Виноградов, Диссертация, 1964.
7. B. P. Jencks, J. Amer. Chem. Soc., 81, 475, 1959.
8. S. Hammett, Physical Organic Chemistry, New York — London, 1940, p. p. 210, 329.
9. S. Bodforss, Z. phys. Chem., 109, 223, 1924.
10. R. B. Martin, J. Phys. Chem., 68, 1369, 1964.
11. E. G. Ardagh, F. C. Rutherford, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1085, 1935.
12. Ю. П. Китаев, А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, 1037.
13. А. М. Берлин, Диссертация, 1966.
14. J. E. Prue, R. J. Sherrington, Trans. Faraday Soc., 57, 1795, 1961.

KINETICS AND MECHANISM OF REACTION OF *bis*-(β -DIKETONES) WITH DIHYDRAZIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS

E. S. Krongaus, V. V. Korshak, A. M. Berlin

Summary

Kinetics of polyacylhydrazone rising have been studied on example of reaction of 4,4'-bis-(acetoacetyl)diphenyloxide with dihydrazide of adipic acid. Rate constant and activation energy have been determined and the reaction mechanism has been discussed.