

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

## СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 4

УДК 66.095.26:678.742

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВЫСШИХ ДИАЗОАЛКАНОВ

*М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов*

Полимеризация алифатических диазосоединений (диазоалканов) является в настоящее время практически единственным способом синтеза карбоцепных полимеров с алкильными заместителями при каждом углеродном атоме основной цепи. Одной из нерешенных до сих пор задач этого метода является синтез высших полиалкилдиденов (от полипентилдиона и выше). Попытки их получения предпринимались неоднократно [1, 2], но всегда оканчивались неудачей. Интересно отметить, что в этих опытах в качестве растворителя использовали только диэтиловый эфир. Свообразие строения молекул алкилдизометанов, в состав которых входит полярная и легко поляризуемая диазогруппа и неполярный алкильный заместитель, позволяет предположить, что природа растворителя может оказывать существенное влияние на реакции с их участием.

Влияние растворителя на процесс полимеризации алифатических диазосоединений до сих пор систематически не изучалось. Обычно при полимеризации диазоалканов в качестве растворителя использовали диэтиловый эфир. Показано, что алкилдизометаны (до диазобутана включительно) могут образовывать полиалкилдидены в эфире под действием различных катализаторов ( $BX_3$ , где X — галоид, алкил, арил, алcoxил [1, 3, 4]; медь и ее соли [1, 2, 5], золото и ряд других металлов [6]). При разложении высших диазоалканов в эфире на металлической меди или стеарате меди образуются в основном соответствующие азины и димерные алкены с центральной двойной связью [1, 2].

При применении в качестве растворителей предельных углеводородов низшие диазоалканы образуют полимеры на катализаторах типа  $BX_3$  (наши данные) и золоте [6]. Медь и ее соли в этих растворителях вызывают разложение диазоалканов с образованием лишь низкомолекулярных продуктов [2, 6]. Интересно отметить, что при разложении диазоэтана на медной пленке в смеси диэтилового эфира и пентана выход полиэтилдиона приблизительно пропорционален содержанию диэтилового эфира [7].

Изложенные выше факты позволяют предположить, что сочетание растворитель — катализатор является очень существенным, а иногда и решающим фактором, определяющим направление процессов при катализитическом разложении диазоалканов. В связи с этим несомненный интерес могло представить исследование разложения высших диазоалканов в различных растворителях (предельные углеводороды, эфир, тетрагидрофуран, их смеси) и с помощью катализаторов различных типов.

В качестве катализаторов для опытов по разложению одного из высших диазоалканов — диазогексана нами были выбраны наиболее типичные представители бор- и медьсодержащих катализаторов: диэтилэфират трехфтористого бора и стеарат меди. В качестве золотосодержащего катализатора нами впервые было применено стабильное, устойчивое при хранении и удобное в работе твердое комплексное соединение треххлористого золота с пиридином ( $AuCl_3 \cdot C_5H_5N$ ) [8]. В предварительных опытах было показано, что  $AuCl_3 \cdot C_5H_5N$  при взаимодействии с растворами таких диазоалканов, как диазометан, диазоэтан, диазобутан, в различных растворителях при температурах от  $-10$  до  $20^\circ$  легко восстанавливается с образованием тонкодисперсного металлического золота.

Полимеризация диазометана и диазоэтана в эфире при добавлении  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , судя по скорости разложения диазоалканов и выходу полимеров, идет аналогично тому, как это описано Назини с сотр. [6] для полимеризации тех же диазоалканов с помощью  $\text{AuCl}_3$ .

Серия параллельных опытов по разложению диазогексана в углеводородной среде (октан) при комнатной температуре в присутствии стеарата меди, эфирата  $\text{BF}_3$  и  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  показала, что действие этих катализаторов в исследованных условиях весьма различно.

Таблица 1

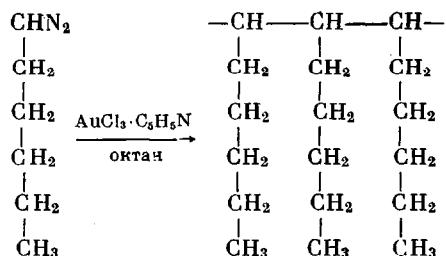
Синтез высших поликалиденов

Исходный диазоалкан	Концентрация диазоалкана, моль/л	Количество катализатора, мг/л	Выход полимера, % от теоретич.	Знено полимера	Результаты элементного анализа, %			Мол. вес	Коэффициент полимеризации
					элемент	вычислено	найдено		
Диазопентан	0,23	125	25	$-\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$	C	85,61	85,70 85,82	$3500 \pm 300$	$50 \pm 5$
					H	14,39	14,53 14,70		
Диазогексан	0,18	250	57	$-\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	C	85,61	85,53 85,83	$7000 \pm 700$	$80 \pm 8$
					H	14,39	14,18 14,20		
Диазогептан	0,15	200	68	$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_{13}$	C	85,61	85,00 85,09	$7500 \pm 800$	$75 \pm 7$
					H	14,39	14,11 14,10		
Диазооктан	0,10	150	19	$-\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{15}$	C	85,61	85,20 85,32	$8500 \pm 900$	$70 \pm 7$
					H	14,39	14,14 14,00		

Эфират фтористого бора вызывал медленное разложение диазогексана (в течение нескольких суток), в результате которого образовывались в основном низкомолекулярные продукты и лишь следы полимера.

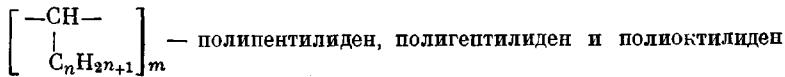
Стеарат меди разлагал диазогексан значительно быстрее, раствор обесцвечивался за 1–2 часа, но и в этом случае среди продуктов разложения полимер обнаружить не удалось.

При добавлении  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  диазогексан разлагался за несколько часов. Состав продуктов реакции в этом случае значительно отличался от состава продуктов, полученных в присутствии эфирата фтористого бора и стеарата меди. При разложении диазогексана в октановом растворе на золотосодержащем катализаторе впервые был получен полигексилиден:



Выход полигексилидена в исследованных условиях составлял 40—60% от теоретического, молекулярный вес менялся от 3,5 до  $6,5 \cdot 10^3$  (газовая осмометрия, растворитель — хлороформ).

Разработанный для диазогексана метод полимеризации был распространен также и на другие высшие диазоалканы. Таким способом, исходя из нормальных диазопентана, диазогептана и диазооктана, нами были получены впервые и другие высшие полиалкилидены общей формулы



Строение высших полиалкилиденов подтверждено данными элементарного анализа (см. табл. 1) и ИК-спектроскопии. Выходы полученных полимеров составляли от 20 до 60—70% от теоретического; молекулярные веса, как правило, лежали в пределах 3,5— $8 \cdot 10^3$  (коэффициент полимеризации от 40 до 80).

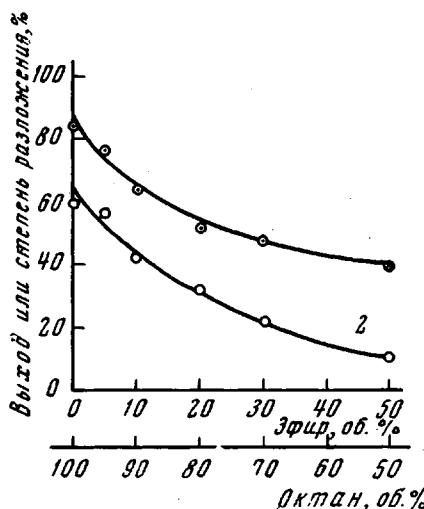


Рис. 1. Зависимость выхода полигексилидена (% от теоретич.) и степени разложения диазогексана через 12 час. (% от исходного количества диазогексана) от состава растворителя:

1 — степень разложения диазогексана;  
2 — выход полигексилидена

на и диазобутана — около 10% [6]. Однако при разложении диазогексана на том же катализаторе, но в октане, выход полигексилидена возрастает до 40—60%.

Можно предположить, что механизм влияния растворителя на направление процессов разложения диазоалканов с помощью  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  связан со следующими факторами:

- 1) различия в электронной плотности на диазоуглеродном атоме в молекулах диазоалканов, связанные с изменениями величины алкильных заместителей и, как следствие этого, различная склонность к адсорбции на поверхности металлического золота;
- 2) пространственные затруднения при полимеризации высших диазоалканов, более резко проявляющиеся в эфирном растворе;
- 3) скорость образования и величина частиц металлического золота, образующихся при действии диазоалканов на исходное золотосодержащее соединение.

Чтобы проверить последнее предположение, была проведена серия опытов по разложению диазогексана добавлением  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  в смесях ок-

тана с синтезированными с помощью  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  высшими полиалкилиденами. Представляют собой пластичные полимеры (полиамилиден, полигексилиден, полигептилиден) или высоковязкие смолы (полиоктилиден), окрашенные тонкодисперсным металлическим золотом в розовато-сиреневые цвета, обычно бледнеющие с каждым последующим переосаждением. Они хорошо растворимы в большинстве обычных органических растворителей (в эфире, хлороформе, ароматических и предельных углеводородах) и осаждаются метанолом или этанолом.

Условия получения высших полиалкилиденов и некоторые их свойства приведены в табл. 1.

Итак, при разложении в эфирном растворе на тонкодисперсном металлическом золоте диазометан образует полиметилен с количественным выходом [6], из диазоэтана образуется полимер с выходом 30—35% [9], из диазопропана [6], из диазогексана — лишь следы полимера.

тан — диэтиловый эфир различного состава. Опыты показали, что, судя по окраске реакционной смеси и скорости оседания частиц золота, увеличение доли эфира в растворе приводило к более тонкому диспергированию образующегося металлического золота. (Этот факт хорошо согласуется с результатами, полученными Ледвисом [10] при восстановлении  $\text{AuCl}_3$  алифатическими диазосоединениями в различных растворителях.) Таким

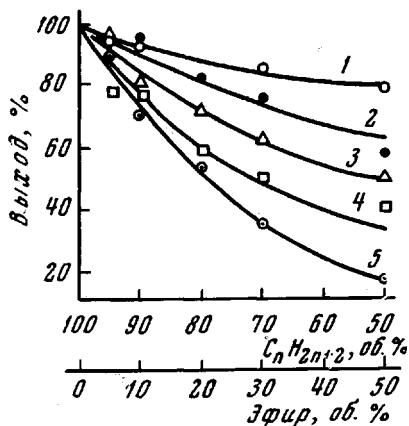


Рис. 2

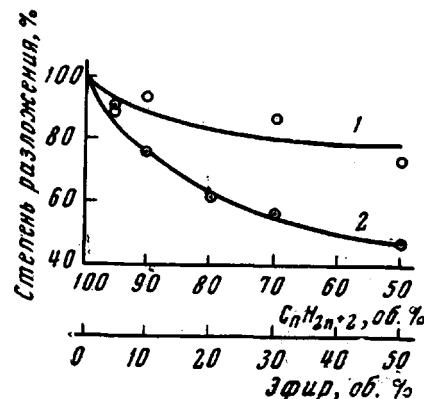


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость выходов полиалкилиденов (%) от выхода данного полиалкилидена в углеводородном растворителе) от состава растворителя:

1 — полиэтилиден, 2 — полипропилиден, 3 — полибутилиден, 4 — полипентилиден, 5 — полигексилиден

Рис. 3. Зависимость степени разложения диазоэтана (1) и диазогексана (2) (%) от степени разложения данного диазоалканы в углеводородном растворителе за то же время) от состава растворителя

образом, добавление эфира, увеличивая поверхность катализатора, должно ускорять катализитическое разложение диазоалканов. На опыте, однако, наблюдается обратный эффект (рис. 1): с увеличением доли эфира скорость разложения диазогексана и выход полигексилидена уменьшаются. Следовательно, влияние природы растворителя на полимеризацию диазоалканов связано в основном с другими факторами.

Чтобы оценить вероятность влияния электронного и стерического факторов на исследуемый процесс, мы провели серию опытов по разложению диазоэтана, *n*-диазопропана, *n*-диазобутана, *n*-диазопентана и *n*-диазогексана добавлением  $\text{AuCl}_3 \cdot C_5H_5N$  в растворителях, представлявших собой смеси предельный углеводород — диэтиловый эфир различного состава (от чистого углеводорода до смеси алкан: эфир = 1 : 1). В каждом опыте каждой серии определяли скорость разложения диазоалканов и выход полимеров. Влияние состава растворителя на скорость разложения диазоалканов оценивали по степени разложения диазоалканов в данном опыте в тот момент времени, когда степень разложения в чистом углеводороде достигала 80—90%.

Для более удобного сопоставления результатов, полученных в сериях опытов с различными диазоалканами, и выходы полиалкилиденов, и скорости разложения оценивали относительно результатов, полученных при разложении данного диазоалканы в 100%-ном углеводородном растворителе.

Из графика зависимости выхода полиалкилиденов от состава смеси растворителей, приведенного на рис. 2, следует, что увеличение доли диэтилового эфира всегда приводит к уменьшению выхода полиалкилидена, причем этот эффект оказывается тем сильнее, чем длиннее алкильный заместитель

R в молекуле диазоалканы R — CH — N ≡ N. Так, если для полиэтилидена

при переходе от углеводородной среды к смеси состава: 50% алкана + 50% эфира выход падает от 30 до 24% от теоретического, то в случае полигексилидена это приводит к уменьшению выхода с 60 до 10% от теоретич. (т. е. в 6 раз).

Соотношение величин, отражающих влияние состава смесей растворителей на скорость разложения различных диазоалканов, в общем имело ту же тенденцию (рис. 3). Причинами менее яркого проявления этой зависи-

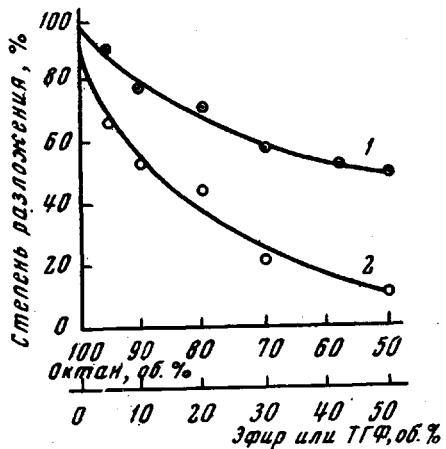


Рис. 4

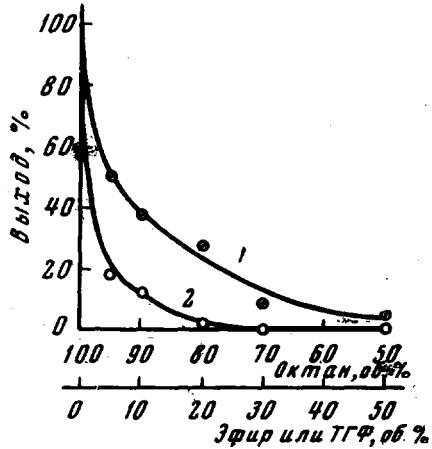


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость степени разложения диазогексана (% от степени разложения диазогексана в октане за то же время) от состава растворителя:

1 — добавлен диэтиловый эфир, 2 — добавлен тетрагидрофуран

Рис. 5. Зависимость выхода полигексилидена (% от выхода полигексилидена в октане) от состава растворителя:

1 — добавлен диэтиловый эфир, 2 — добавлен тетрагидрофуран

ности, по-видимому, являются различное соотношение веса и поверхности образующегося металлического золота и различный состав продуктов разложения в зависимости от свойств растворителя и строения исследуемого диазоалкана.

Зависимости, представленные на рис. 2 и 3, позволяют сделать вывод о том, что величина электронной плотности на диазоуглероде не является определяющим фактором. Действительно, постепенное увеличение ее с ростом длины алкильного заместителя (увеличение индуктивного эффекта) должно было бы привести к более успешной конкуренции молекул диазоалкана с молекулами эфира за поверхность катализатора. В действительности наблюдается противоположная тенденция. Следовательно, затрудняющее полимеризацию влияние эфира, по-видимому, связано в основном со стерическим фактором.

При замене диэтилового эфира на более полярный и значительно пре-восходящий его по сольватирующему способности тетрагидрофуран (ТГФ) полимеризация высших диазоалканов еще более затрудняется, понижаются и скорость разложения диазосоединения (рис. 4), и выход полигексилидена (рис. 5). По-видимому, именно эти свойства растворителя — полярность и сольватирующая способность — и затрудняют полимеризацию.

Мы полагаем, что механизм этого явления связан с особенностью строения диазоалканов, заключающейся в наличии малополярного углеводородного радикала и полярной диазогруппы в составе одной молекулы.

В эфирном и особенно в тетрагидрофурановом растворе полярные диазогруппы сольватированы молекулами растворителя и молекулы диазоалканов хаотично распределены по всему объему раствора. В этом случае

способность диазоалканов полимеризоваться довольно быстро падает с ростом величины, а значит и экранирующей способности алкильного заместителя.

В растворах диазоалканов в малополярных и не обладающих сольватирующей способностью предельных углеводородах энергия взаимодействия полярных диазогрупп друг с другом, несомненно, выше, чем при взаимодействии с молекулами растворителя. Это создает условия для проявления лиофобных взаимодействий [10], которые могут привести к определенной пространственной организации молекул диазоалканов и уменьшить стericеские препятствия со стороны углеводородных радикалов. Вследствие этого образование полимеров становится возможным.

Авторы благодарны Б. Л. Ерусалимскому и В. А. Кабанову за цennую дискуссию.

### Экспериментальная часть

**Синтез алифатических диазосоединений.** а) Получение N-нитрозо-N-алкилмочевин (НАМ). N-Алкилмочевины получали нагреванием соответствующих первичных аминов с 4–6-кратным избытком мочевины в слабокислом водном растворе (аналогично описанному для синтеза метилмочевины [12] и пропилмочевины [13]). По окончании реакции N-алкилмочевины R—NH—CO—NH<sub>2</sub>, где R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> и C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, остаются в растворе, что позволяет проводить нитрование без их промежуточного выделения [12, 13]. При R=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> и выше растворимость алкилмочевины в воде значительно ухудшается. В этом случае полученные в первой стадии синтеза N-алкилмочевины выделяли и нитровали в охлажденном уксуснокислом растворе (аналогично способу [14]). Выходы НАМ и некоторые их характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2

#### Получение и некоторые свойства N-нитрозо-N-алкилмочевин R—N(NO)—CO—NH<sub>2</sub>

R	Выход*, % от теоретич.	Содержание азота, %		Т. пл.**, °C	Некоторые полосы ИК-спектров, (см <sup>-1</sup> )***		
		вычислено	найдено		C = O	N—N=O (N=O)	N—N=O (N—N)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	50–60	35,88	35,01 34,89	96–98	1742	1500	—
n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	30–35	32,05	30,75 30,99	75–77	1740	1503	905
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	30–35	28,95	28,45 28,67	81–82	1740	1502	920
n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	40–45	26,40	26,55 26,65	69–70	1740	1503	950
n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	50–55	24,26	24,66 24,77	70–72	1745	1504	975
n-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	50–60	22,44	22,38 22,33	68–70	1745	1504	978
n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	60–65	20,88	19,93 20,14	66–69	1743	1503	996

\* Выходы приведены из расчета на взятый для первой стадии синтеза амин.

\*\* Приведены температуры плавления тщательно высушанных, но не подвергавшихся дополнительной очистке образцов. \*\*\* Образцы для ИК-спектроскопии были приготовлены в виде 0,5%-ных растворов в CCl<sub>4</sub>. Спектрометр DS-301 (Япония).

б) Получение алифатических диазосоединений. Диазостан, n-диазопропан, n-диазобутан, n-диазопентан, n-диазогексан, n-диазогептан и n-диазооктан в виде их растворов получали по методу Аридта [14] щелочным расщеплением соответствующих N-нитрозо-N-алкилмочевин. В качестве растворителей использовали предельные углеводороды, причем растворитель подбирали таким образом, что упростить его паров и паров данного диазоалкана были близкими (табл. 3). Растворы диазоалканов сушили вымораживанием при –40––70° с последующим фильтрованием в атмосфере аргона и очищали переконденсацией. Концентрацию диазоалканов определяли титрованием с бензойной кислотой [16].

Растворы диазоалканов, как правило, использовали непосредственно после получения и очистки. Некоторые характеристики описанного выше метода синтеза диазоалканов и очистки их растворов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Синтез алифатических диазосоединений

Диазоалкан	Растворители	Температура испарения при переконденсации (°C) при $P_{\text{ост}} = 1 \text{ мм}$	Выход диазоалкана, % от теоретич.
Диазоэтан	Петролейный эфир, т. кип. 40—60°	—20 — —25	30—50
Диазопропан	То же	—15 — —20	35—50
Диазобутан	Гексан	—10 — —15	25—40
Диазопентан	Гептан	—5 — —10	25—30
Диазогексан	Октан	0	25—35
Диазогептан	То же	0° — 5	20—25
Диазооктан	Октан+декан (2 : 1)	15 — 20	20—25

**Приготовление катализаторов.** Комплексное соединение треххлористого золота с пиридином ( $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) было получено взаимодействием очищенного пиридина с водным раствором золотохлористоводородной кислоты по описанной методике [8].

Стеарат меди получен действием сульфата меди на стеарат натрия в водном растворе и очищен перекристаллизацией из бензола [17, 18]. Диэтилэфират фтористого бора перегоняли непосредственно перед применением.

**Разложение диазогексана в углеводородной среде действием различных катализаторов.** В каждую из трех ампул, помещенных в термостат с температурой 19—20°, ввели раствор 1 г диазогексана в 25 мл октана. Через 30 мин. в первую ампулу добавили 16,5 мг стеарата меди, во вторую — 10 мг  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , в третью — 1 каплю эфира  $\text{BF}_3$ . Диазогексан в присутствии медь- и золотосодержащих катализаторов разложился в течение 1—2 час., тогда как разложение диазогексана под действием эфира  $\text{BF}_3$  закончилось лишь через несколько суток. Содержимое первой и второй ампул профильтровали, реакционную смесь из третьей ампулы тщательно промыли водным раствором соды и водой. Затем октан отгоняли и остатки высушивали до постоянного веса при 100°/0,01 мм. При этом из первой ампулы (катализатор — стеарат меди) получили 0,44 г маслянистого вещества, из которого выделить полигексилиден не удалось. Из второй ампулы (катализатор —  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) получили 0,34 г высоковязкого вещества (52,5% от теоретического выхода полигексилидена). После двухкратного переосаждения из хлороформа метанолом выделили 0,25 г полигексилидена с молекулярным весом около 3000 (газовая осмометрия, хлороформ).

При обработке содержимого третьей ампулы (катализатор — эфират  $\text{BF}_3$ ) выделили всего 0,03 г масла, по-видимому, состоявшего из смеси низкомолекулярных продуктов разложения диазогексана.

**Синтез высших полиалкилиденов.** К раствору высшего диазоалкана в соответствующем углеводородном растворителе (табл. 3) при 0—20° добавляли катализатор — комплекс треххлористого золота с пиридином. Это соединение в указанных выше условиях быстро восстанавливалось до диазоалканом с образованием тонкодисперсного металлического золота, после чего шло дальнейшее разложение диазоалкана, сопровождавшееся выделением пузырьков азота и постепенным ослаблением окраски раствора. По окончании разложения диазоалканов (через 10—20 час.) растворы фильтровали и в вакууме отгоняли углеводородные растворители. Полиалкилидены очищали 2—3-кратным переосаждением из хлороформа метанолом. Результаты некоторых опытов по синтезу высших полиалкилиденов указанным способом приведены в табл. 1. ИК-спектры полученных полиалкилиденов отвечают их предполагаемому строению.

**Полимеризация диазоалканов в смешанных растворителях углеводород — диэтиловый эфир и углеводород — ТГФ различного состава на катализаторе  $\text{AuCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .** Раствор диазоалкана (диазоэтана, диазопропана, диазобутана, диазопентана или диазогексана) концентрации 0,46—0,54 моль/л в соответствующем углеводородном растворителе (табл. 3) равными порциями распределяли в 6 ампул. В каждую ампулу

добавляли равные объемы индивидуальных растворителей или их смесей. В приготовленных таким образом растворах концентрация диазоалкана уменьшалась до 0,23—0,27 моль/л, а состав растворителей варьировался от 100%-ного углеводорода до смеси углеводород: эфир (или ТГФ) = 1 : 1 (по объему). Ампулы помещали в термостат и в течение всего опыта поддерживали температуру 18—19°. В каждую ампулу вводили тщательно взвешенные одинаковые количества  $\text{AuCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (из расчета 125 мг/л).

За ходом разложения диазоалкана следили, периодически отбирая аликвотные пробы из ампулы с чисто углеводородным растворителем и титруя их упомянутым выше способом с бензойной кислотой [16]. Когда степень разложения диазоалкана в углеводородном растворителе достигала 80—90%, определяли степень разложения диазосоединения в зависимости от состава среды. По окончании разложения содержимое ампул представляло собой бесцветные или окрашенные тонкодисперсным золотом растворы, на дне ампул находился черный осадок, по-видимому, металлического золота. Растворы фильтровали и отгоняли растворители в вакууме, создаваемом водоструйным насосом (в опытах с диазопентаном и диазогексаном растворы до упаривания несколько раз промывали разбавленной соляной кислотой для разложения возможно образующихся высококипящих азинов). Затем оставшиеся полимеры сушили при 100°/0,01 мм до постоянного веса.

При разложении диазогексана в смесях октан — ТГФ основными продуктами реакции были высококипящие маслообразные вещества (по-видимому, додецен и низшие олигомеры). Поэтому выходы полигексилидена в этой серии опытов и в проведенной для сравнения серии опытов по разложению диазогексана в смесях октан — эфир определяли после переосаждения одинаково высущенных образцов в стандартных условиях (после сушки 1 г вещества растворяли в 15 мл хлороформа и осаждали 150 мл метанола, осадок отделяли и сушили до постоянного веса).

## Выводы

1. Разработан метод получения высших полиалкилиденов, заключающийся в катализитическом разложении соответствующих диазосоединений в среде предельного углеводорода с помощью комплексного соединения треххлористого золота с пиридином. По разработанному методу впервые осуществлен синтез полипентилидена, полигексилидена, полигептилидена и полиоктилидена.

2. Установлено, что в зависимости от свойств растворителя (предельные углеводороды, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, их смеси) меняется скорость разложения диазоалканов и выходы полиалкилиденов, причем этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше длина алкильного заместителя при диазоуглероде молекулы алифатического диазосоединения.

3. Возможность полимеризации высших диазоалканов в углеводородной среде объяснена пространственной организацией молекул диазоалканов, связанных лиофобным взаимодействием полярных диазогрупп в малополярном и не обладающем сольватирующей способностью растворителе и, как следствие этого, уменьшением стерических затруднений.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 IV 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Feltzin, A. J. Restaino, R. B. Mesrobian, J. Amer. Chem. Soc., 77, 206, 1955.
2. G. D. Buckley, L. H. Gross, N. H. Ray, J. Chem. Soc., 1950, 2714.
3. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, The reaction of diazoalkanes with boron compounds. In: Progress in boron chemistry. vol. 1, N. Y., Pergamon Press, 1964, p. 345.
4. A. G. Davies, D. G. Hare, O. R. Khan, J. Sikora, J. Chem. Soc., 1963, 4461.
5. C. E. H. Bawn, A. Ledwith, J. Whittleston, JUPAC Symposium on Macromolecular Chemistry, Wiesbaden, 1959, Short Communications. Paper III/A/15; Химия и технология полимеров, 1960, № 1, 69.
6. A. G. Nasini, G. Saini, L. Trossarelli, Pure and Appl. Chem., 4, 255, 1962.
7. L. Trossarelli, E. Campi, A. G. Nasini, JURAC Symposium on Macromolecular Chemistry, Wiesbaden, 1959, Short Communications. Paper III/A/16; Химия и технология полимеров, 1960, № 1, 74.
8. A. Burgawoy, C. S. Cibson, J. Chem. Soc., 1934, 860.
9. A. G. Nasini, L. Trossarelli, J. Polymer Sci., C4, 167, 1963.

10. A. Ledwith, Chem. Ind., 1956, 1340.
  11. H. I. Sage, S. I. Singer. Biochem., 1, 305, 1962.
  12. Ф. Арийт, Сб. Синтезы органических препаратов, т. 2, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 375.
  13. J. R. Dyer, R. B. Randall, R. M. Deutsch, J. Organ. Chem., 29, 3423, 1964.
  14. G. D. Buckley, N. H. Ray, J. Chem. Soc., 1952, 3701.
  15. Ф. Арийт, Сб. Синтезы органических препаратов, т. 2. Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 174.
  16. E. K. Marshall, S. F. Acree, Ber., 43, 2323, 1910.
  17. R. Matsuura, K. Nagasue, Memor. Fac. Sci. Kyushu Univ., Ser. C3, 48, 1958; Chem. Abstrs, 53, 12793, 1959.
  18. Д. Т. Кнорре, Л. Т. Чучукина, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 33, 877, 1959.
- 

## POLYMERIZATION OF HIGHER DIAZOALKANES

*M. G. Krakovyak, S. S. Skorokhodov*

### Summary

Effect of solvents (diethyl ether saturated hydrocarbons, tetrabydrofuran and their mixtures) on decomposition of higher diazoalkanes caused by different catalysts ( $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , copper stearate, finely dispersed gold) has been studied. Method of preparation of higher polyalkylidenes consisting of catalytic decomposition of corresponding diazocompounds in hydrocarbon medium by means of complex of gold trichloride with pyridine, has been developed. For the first time synthesis of polypentylidene, polyhexylidene, polyheptylidene and polioctylidene has been carried out using the mentioned method. In dependence on solvent rates of diazoalkanes decomposition and yields of polyalkylidenes vary, the effect being stronger for the longer alkyl radicals in diazoalkane. The explanation of the phenomenon has been proposed.