

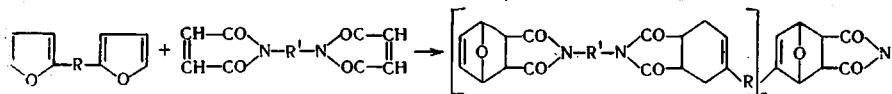
6. M. P. Gregor, G. K. Moeschkele, A. G. Tsuk, J. Potenza, R. Feinland, M. Shida, Ph. Teysse, J. Amer. Chem. Soc., 24, 5525, 1965.
  7. Ю. В. Поконова. Галоидэфиры, изд-во «Химия», 1966.
  8. О. А. Осипов. Ж. структ. химии, 36, 913, 1967.
  9. B. P. Ballinger, P. B. De La Mare, G. Kohnstam, B. M. Prestt, J. Chem. Soc., 1955, 3641.
  10. J. Jugačka, A. Matějůšek, Chem. průmysl., 11, 436, 1967.
  11. Дж. Торп, М. Уайтли, Практическое руководство по органическому анализу, ОНТИ, 1937, стр. 59.
  12. Г. З. Есиев, А. К. Светлов, З. В. Григорьева, Высокомолек. соед.. 5. 1159. 1968.
- 

УДК 541.64:678.744

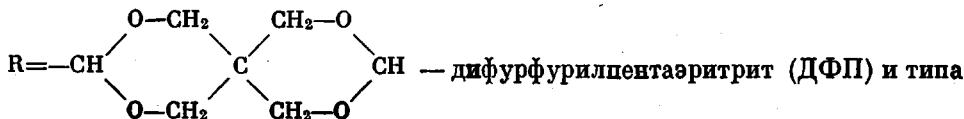
## ПОЛИАДДУКТЫ ДИФУРАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*A. A. Берлин, Хр. Будевска, М. Михайлов,  
Орх. Забунова*

Использование реакции Дильса—Альдера для синтеза полимеров все еще ограничено. Однако в последние годы на такие реакции обратили внимание многие исследователи [1]. Нами было проведено исследование получения полимерных аддуктов фурфурилметакрилата и его полимера с малеиновым ангидридом и с малеилимидом [2]. Кроме того, начались исследования по получению полимеров способом полиаддуктирования *w*, *w'*-дифурановых производных с *w*, *w'*-бисдиенофильными соединениями типа бисмалеилимидов согласно следующей схеме:



Целью опытов, результаты которых представлены в настоящей работе, было установление принципиальной возможности получения полимеров по этой схеме. Моделями служили соединения *w*, *w'*-дифурановых производных, где  $R = -\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2$  — дифурфурилтерефталат (ДФТ),  $R' = -\text{CH} = \text{N} - \text{N} = \text{CH}$  — дифурфурилазин (ДФА),



бисмалеилимидов  $R' = -(\text{CH}_2)_6-$  — гексаметиленбисмалеилимид (ГМБМИ).

Дифурфурилтерефталат был получен нами впервые способом переэтерификации диметилтерефталата фурфуриловым спиртом с фурфурилатом натрия в качестве катализатора в бензольной среде. В процессе переэтерификации метанол выделяется из реакционной смеси в виде азеотропной смеси с бензolem. ДФТ получается легко с выходом 81,9% (сырой продукт). После перекристаллизации из петролейного эфира он представляет собою бесцветные или слегка окрашенные в желтый цвет кристаллы с т. пл. 77—78°.

Найдено, % : C 66,2, H 4,45. Вычислено, % : C 66,2, H 4,32.

ИК-спектр ДФТ показывает характерные для фуранового кольца абсорбционные максимумы при 1510 и при  $820 \text{ cm}^{-1}$ . Дифурфурилазин синтезировали из фурфурола и гидразингидрохлорида описанным методом [3] с выходом 90%. После перекристаллизации его из спирто-водной смеси был получен продукт с т. пл. 111—112°.

Найдено, % : C 64,11; H 4,53; N 14,49. Вычислено, % : C 63,80; H 4,29; N 14,89.

ИК-спектр ДФА показывает абсорбционный максимум при 1510 и  $3120\text{ cm}^{-1}$ , который соответствует  $\text{—C}=\text{N}$ -связи. Дибурилпентаэритрит получали из фурфуrolа и пентаэритрита в присутствии безводного хлористого цинка в качестве катализатора [4]. При кристаллизации из спирта выделен чистый продукт с 54%-ным выходом, т. пл. 164–165°.

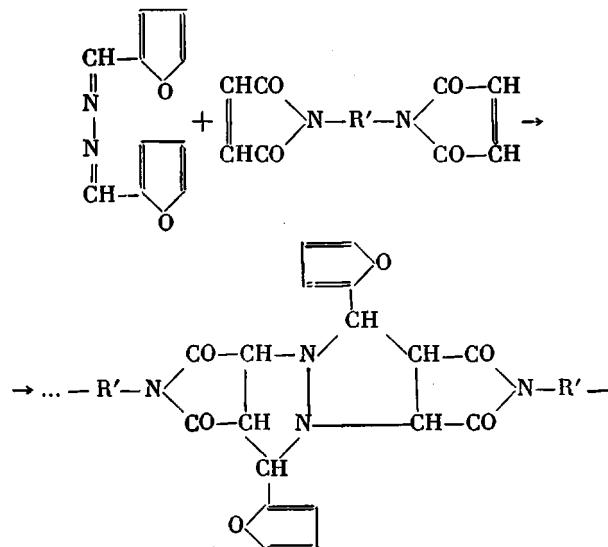
Найдено, %: С 62,00; Н 5,70. Вычислено, %: С 61,66; Н 5,52.

Гексаметиленбисмалеилимид был синтезирован из малеинового ангидрида и гексаметилендиамина [5]. Перекристаллизацией был получен продукт с т. пл. 140°.

Найдено, %: С 60,41; Н 6,06; N 10,74. Вычислено, %: С 60,84; Н 5,83; N 10,14.

ИК-спектр ГМБМИ показывает абсорбционные максимумы в области 1690–1710  $\text{cm}^{-1}$ , которые указывают на присутствие карбонильных групп; максимум при 780  $\text{cm}^{-1}$  обусловлен имидными группами; максимум при 845  $\text{cm}^{-1}$  указывает на наличие малеилимидного пятичленного кольца.

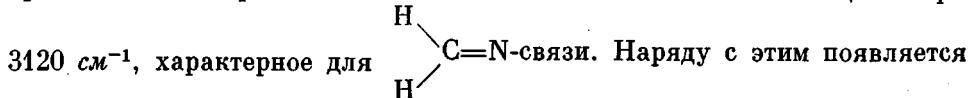
Три бисфурановых производных были полиаддуктированы с гексаметиленбисмалеилимидом в блоке при мольных соотношениях 1 : 1. Реакцию проводили при 150° в присутствии или в отсутствие гидрохинона в атмосфере воздуха при вакууме  $10^{-3} - 10^{-4}\text{ mm}$  без добавки ингибитора радикальной полимеризации. Исследовали зависимость изменения температуры размягчения смеси от времени нагревания. Рост температуры плавления в отсутствие ингибитора радикальной полимеризации протекает более интенсивно. Это объясняется более интенсивной полимеризацией двойной связи в образовавшемся продукте в отсутствие гидрохинона. ДФА, однако, сополимеризуется с одинаковой скоростью в присутствии и в отсутствие гидрохинона. Этот факт нельзя считать неожиданным, если мы примем во внимание, что ДФА аддуктируется с бисмалеилимидом по схеме дibenзальбазина [6]:



Из схемы видно, что полученные при данных условиях продукты не содержат изолированных двойных связей. Однако продукт содержит фурановые кольца, за счет которых также может образоваться пространственно-сетчатый полимер. Аддукты не плавятся до 260°, не растворяются в диметилформамиде и в других органических растворителях.

Предполагаемые структуры полученных полиаддуктов подтверждаются их спектрами. В ИК-спектре полиаддуктов ДФТ и ГМБМИ интенсивность абсорбционных максимумов, обусловленная фурановым кольцом (при  $1510\text{ cm}^{-1}$  и  $820\text{ cm}^{-1}$ ), незначительна. Сохраняется довольно широкая абсорбционная полоса карбонильных и имидных групп при  $1780\text{ cm}^{-1}$ .

Абсорбции при  $845\text{ см}^{-1}$  для малеилимида и при  $820\text{ см}^{-1}$  для ДФТ почти исчезают. Вместо них появляется полоса с максимумом при  $745\text{ см}^{-1}$ , которая объясняется наличием двойной связи в шестичленном цикле [7]. Приблизительно такие же изменения в ИК-спектрах наблюдаются и при полиаддуктировании ДФП с ГМБМИ. По другому ведет себя ДФА при его полиаддуктировании с ГМБМИ. В этом случае не наблюдается значительного уменьшения интенсивности абсорбции фуранового кольца при  $1510\text{ см}^{-1}$  и при  $820\text{ см}^{-1}$ . Почти полностью исчезает поглощение при



абсорбция в области  $1710$ — $1720\text{ см}^{-1}$  и при  $1790\text{ см}^{-1}$ , что указывает на наличие малеилимидных группировок. Это еще раз подтверждает предполагаемую схему реакции по Дильсу—Альдеру между ДФА и ГМБМИ. Вполне возможно, что при этом фурановые кольца не остаются незатронутыми, однако реакция протекает, в основном, по азиновым двойным связям. Таким образом было установлено, что из фурановых производных и бисдиенофилов могут быть получены химически реакционноспособные полиаддукты, которые могут превращаться в температуростойчивые пространственно-сетчатые полимеры.

С практической точки зрения эти продукты представляют значительный интерес потому, что процесс протекает без выделения летучих продуктов и может быть легко остановлен охлаждением при достижении желаемой степени завершенности.

### Экспериментальная часть

Получение ДФ Т. 17,6 г фурфурилового спирта, 16,1 г метилового эфира терефталевой кислоты, 50 мл сухого бензола и 0,5 г натрия смешивают в круглодонной колбе, снабженной колонкой для фракционирования. Смесь нагревают до кипения. При этом отгоняется азеотропная смесь бензол—метанол с т. кип.  $56$ — $57^\circ$ . Об окончании реакции можно судить по количеству выделенного метанола. Реакционную смесь разбавляют эфиrom, промывают водой и сушат сульфатом натрия. Из высущенного раствора отгоняют эфир и бензол. Полученный кристаллический реакционный продукт перекристаллизовывают из петролейного эфира. ДФТ хорошо растворим в эфире, ацетоне, диоксане, хлороформе, циклогексаноне и диметилформамиде.

Получение ДФ А. 21 г гидразингидрохлорида растворяют в 200 мл воды. К раствору при  $0$ — $5^\circ$  прибавляют 34 мл фурфуrola. Получают желтый осадок ДФА. Осадок фильтруют и промывают водой.

Получение ДФ П. 13,6 г пентаэритрита, 35 г фурфуrola и 1 г безводного хлористого цинка смешивают и нагревают 15 мин. при  $250$ — $260^\circ$ . Кристаллическую массу после охлаждения перекристаллизовывают из спирта.

Получение ГМБМИ. К 20%-му раствору малеинового ангидрида в хлороформе при перемешивании прибавляют по каплям 16%-ный раствор гексаметилендиамина в хлороформе (мольное соотношение малеиновый ангидрид/диамин 2 : 1). Реакцию проводят при  $10^\circ$  2 часа. Бисмалеилимидная кислота выпадает в виде кристаллического осадка, который фильтруют и промывают хлороформом. Высущенную бисмалеилимидную кислоту смешивают с уксусным ангидридом в соотношении 1 : 100 и с 1—5% триэтиламина или уксуснокислого натрия. Реакционную смесь нагревают на водяной бане при  $100^\circ$  1,5—2 часа, фильтруют в горячем состоянии и после охлаждения выливают в воду при  $0^\circ$ . Полученный осадок ГМБМИ фильтруют и промывают 5%-ным раствором бикарбоната натрия до нейтральной реакции.

### Выходы

Синтезированы полимеры методом аддуктирования бис-фурановых производных (дифурфуилтерефталата или дифурфуилазина) с бис-малеилимидами; установлено, что полученные полимеры при соответствующих температурах переходят в пространственно-сетчатые структуры.

Институт химической физики  
АН СССР

Институт органической химии  
АН БНР

Поступила в редакцию  
14 II 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. М и н о у р а Ю д з и, Химия и технология полимеров, 1965, № 2, 39.
2. М. М и х а и л о в, Хр. Б у д е в с к а, А. А. Б е р л и н, О. З о б у н о в а, Докл. АН Болгарии, 19, 803, 1966.
3. В. К п ё р ф е г, Monatsh. Chem., 30, 33, 1916.
4. Н. J. B a c h e g, H. J. S ch u r i n k, Recueil trav. chim., 50, 1066, 1931.
5. N. E. Searle, Пат. США, 2444536, 1948; Chem. Abstrs, 42, 7340, 1948.
6. J. K. St i l l e, T. A p u o c, J. Polymer Sci., A2, 1487, 1964.
7. Y. Y w a k u r a, N. N a k a b a y s h i, Makromolek. Chem., 78, 157, 1964.

УДК 541.64:678.546:548.32

### ИЗОМОРФИЗМ В СМЕШАННЫХ АЦЕТИЛЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Б. В. Васильев, В. С. Домкин, В. А. Петренко,  
М. В. Прокофьева, О. Г. Тараканов**

Известно, что химически различные вещества, кристаллизующиеся в одних и тех же формах, являются изоморфными и способны давать твердые растворы [1]. Если чисто морфологические особенности изоструктурных кристаллов обычно совпадают, то физические свойства их сильно различаются. Поэтому изучение смешанных кристаллов представляет интерес, тем более для полимерных систем, где возможности проявления изоморфизма при замене одних групп атомов другими, по нашему мнению, должны быть довольно большими.

В настоящее время опубликовано очень мало работ, посвященных изоморфизму в полимерах, и не сформулированы определенные принципы образования смешанных кристаллов [2].

Исследование изоморфных замещений в кристаллах наиболее удобно вести с помощью рентгеновских методов, так как на оптических свойствах и морфологии они слабо отражаются.

Нами в качестве объектов исследования были взяты образцы триацетата целлюлозы (ТАЦ) с  $\gamma = 291$ , цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) с максимальной степенью замещения  $\gamma = 275$  и смешанные ацетилцианэтиловые эфиры целлюлозы (АЦЭЦ) с различным

#### Химический состав исследуемых образцов

Образец, №	Наименование образца	Анализ готового продукта		
		$\gamma_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}}$	$\gamma_{\text{CH}_2\text{CO}}$	$\gamma_{\text{общая}}$
1	АЦЭЦ, полученный путем переэтерификации триацетата целлюлозы	46	144	220
2	То же	47	150	197
3	"	80	108	188
4	"	86	40	126
5	"	104	48	152
6	"	113	173	286
7	"	128	22	150
8	"	150	21	171
9	"	156	22	178
10	"	176	22	198
21	АЦЭЦ, полученный ацетилированием цианэтилцеллюлозы	208	92	300
22	То же	200	100	300
23	"	149	151	300
31	ТАЦ	—	291	291
32	ЦЭЦ	275	—	275