

3. Показано, что с уменьшением  $M$  исходных ПЭА кристаллизационная способность полимеров падает вследствие увеличения степени попечерного сшивания.

4. Установлено, что термостойкость полиуретанов из полиэфиров одного и того же типа зависит главным образом от химической природы попечерной связи.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
4 VIII 1969

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Апухтина, Б. Е. Мюллер, Е. А. Сидорович, Д. Ш. Короткина, А. Г. Сикайский, А. И. Марей. Высокомолек. соед., A10, 1600, 1968.
2. Н. П. Апухтина, Д. Ш. Короткина, Б. Н. Пантелеева. Синтез и физико-химия полиуретанов, Изд-во АН УССР, 1968.
3. Е. В. Кувшинский, Е. А. Сидорович, Ж. техн. физики, 26, 878, 1956.
4. A. V. Tobolsky, V. Johnson, J. Phys. Chem., 69, 476, 1965.

УДК 541.64:678.745

## ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ДИХЛОРАЦЕТОНИТРИЛА

*Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева*

Ранее нами было показано, что хлорацетонитрил [1] под действием хлористого алюминия дегидрохлорируется и полимеризуется по нитрильной группе с образованием полисопряженного полимера состава  $(C_2HN)_n$ . В отличие от хлорацетонитрила трихлорацетонитрил [2] в присутствии  $AlCl_3$  претерпевает превращения с гетеролитическим расщеплением связи C—C и образованием гексахлорэтана, дициана и полимерных продуктов, содержащих в своем составе триазиновые кольца. Представляло интерес изучить поведение дихлорацетонитрила в присутствии  $AlCl_3$ .

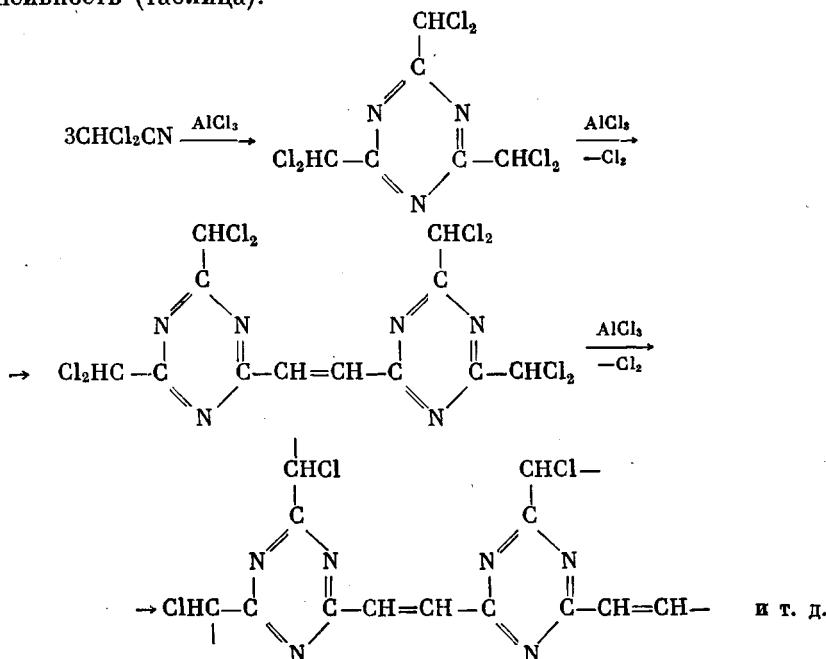
Нагреванием смеси дихлорацетонитрила и хлористого алюминия (мольное соотношение 2 : 1) при 100° было получено около 60% полимерного продукта состава  $(C_6H_3Cl_3N_3)_n$  и с удельной вязкостью 0,5%-ного раствора в циклогексаноне 0,2.

Отсутствие по данным ИК-спектров нитрильных групп в полимере и сохранение в нем соотношения углерода и азота 2 : 1, что соответствует их содержанию в исходном нитриле, свидетельствует о том, что полимеризация идет по нитрильным группам. Наличие в ИК-спектре полимера полос поглощения 1565, 1385 и 760  $cm^{-1}$  указывает [3] на то, что при полимеризации образовались триазиновые кольца. Надо полагать, что первоначально получается 2,4,6-три-(дихлорметил)-1,3,5-триазин, который затем подвергается межмолекулярному дехлорированию. Действительно, в полученном полимере содержание хлора понижено по сравнению с исходным нитрилом, а в ИК-спектре появляется полоса поглощения в области 1620  $cm^{-1}$ , что свидетельствует о наличии сопряженных двойных углерод-углеродных связей (см. схему). Степень дехлорирования в продукте поликонденсации дихлорацетонитрила изменяется в зависимости от условий опытов. Так, при нагревании смеси дихлорацетонитрила и хлористого алюминия до 50—70° удается выделить до 20% 2,4,6-три-(дихлорметил)-1,3,5-триазина, количество которого с повышением температуры и концентрации катализатора падает вплоть до полного исчезновения его в реакционной массе. Образующийся при этом полимер содержит тем меньше хлора, чем выше температура реакции и количество катализато-

**Поликонденсация дихлорацетонитрила под действием  $\text{AlCl}_3$**

Мольное соотношение нитрил : $\text{AlCl}_3$	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Выход, %	Формула звена полимерного продукта	$\frac{D_{1620} \text{ см}^{-1}}{D_{1560} \text{ см}^{-1}}$	$\frac{D_{860} \text{ см}^{-1}}{D_{1660} \text{ см}^{-1}}$
5 : 1	50—70	20	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_6\text{N}_3$	—	0,50
5 : 1	100	58	$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}_3)_n$	0,63	0,36
4 : 1	100	62	$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_{3,5}\text{N}_3)_n$	0,98	0,27
2 : 1	100	59	$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3\text{N}_3)_n$	1,28	0,24
1 : 1	100	65	$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}_3)_n$	1,9	0,48
5 : 1	130	55	$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{N}_3)_n$	1,85	0,19

ра. Одновременно с уменьшением содержания хлора в полимере в его ИК-спектре уменьшается интенсивность полосы  $660 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$  в  $\text{CHCl}_2$ -группе). Напротив, полоса  $1620 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{C}_{\text{сопр}}}$ ) соответственно увеличивает интенсивность (таблица).



Следует отметить, что поликонденсацию, основанную на реакции дехлорирования полихлорированных углеводородов, наблюдали и ранее [4, 5].

Таким образом, реакции, протекающие при поликонденсации дихлорацетонитрила, отличаются от реакций, наблюдавшихся при поликонденсации хлорацетонитрила. Как и в случае трихлорацетонитрила, в присутствии хлористого алюминия дихлорацетонитрил подвергается trimеризации с образованием симметричных триазиновых колец и межмолекулярному дехлорированию. Однако в отличие от трихлорацетонитрила, дихлорацетонитрил не подвергается гетеролитическому расщеплению по связи С—С.

#### Экспериментальная часть

Дихлорацетонитрил был синтезирован по методике [6] и имел константы, соответствующие литературным. Хлористый алюминий использовали свежеприготовленный.

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием.

П о л и к о н д е н с а ц и я. 11 г дихлорацетонитрила и 6,6 г  $\text{AlCl}_3$  нагревали на масляной бане при  $100$ — $110^{\circ}$  в течение 6 час. После охлаждения реакционную массу обрабатывали водой до отсутствия ионов хлора в промывной воде. После сушки в вакууме получили 6,5 г (59%) полимерного продукта с т. пл.  $145^{\circ}$ .

Найдено, %: C 29,70; H 1,07; Cl 42,93; N 15,86.  
 $C_6H_3Cl_3N_3O$ . Вычислено, %: C 30,12; H 1,25; Cl 44,05; N 17,51.

При 40–70° в течение 30 час. из 11 г дихлорацетонитрила и 6,6 г  $AlCl_3$  было получено 2,2 г (20%) 2,4,6-три-(дихлорметил)-1,3,5-триазина; т. пл. 45°, по литературным данным [7] т. пл. 45°.

Найдено, %: C 21,94; H 0,87; Cl 64,73; N 12,5.  
 $C_6H_3Cl_3N_3$ . Вычислено, %: C 21,81; H 0,91; Cl 64,57; N 12,71.

### Выводы

При нагревании дихлорацетонитрила с  $AlCl_3$  образуется полимер с полисопряженными двойными связями, содержащий триазиновые кольца.

Горьковский политехнический  
институт им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
20 X 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Высокомолек. соед., Б11, 792, 1969.
2. Е. Н. Зильберман, Э. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, А. А. Мичурин, Ж. органич. химии, 5, 2143, 1969.
3. А. И. Финкельштейн, Е. Н. Бойцов. Успехи химии, 31, 1496, 1962.
4. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева, Ж. органич. химии, 3, 1196, 1967.
5. Э. Г. Померанцева, А. Е. Куликова, Е. Н. Зильберман, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1968, № 3, 132.
6. А. Висшорпинск, Berg., 6, 731, 1873.
7. А. Веддинг, М. Когнер, Prakt. Chem., 31, 176, 1885.

УДК 541.64:678.86

### ФЕРРОЦЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ СВЯЗЯМИ

*В. Г. Шершун, Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин*

Ферроценсодержащие полимеры с ацетиленовыми связями синтезированы по разработанной нами методике, основанной на реакции диацильных производных ферроцена с динатриевыми производными диацетиленов и *n*-диэтилнилбензола в жидком аммиаке в растворе тетрагидрофурана

