

УДК 541.64:547.565

ПЕРЕГРУППИРОВКА КЛЯЙЗЕНА КАК ПРИМЕР НОВЫХ ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФЕНОЛОВ

© 1995 г. Р. З. Биглова, В. П. Малинская, Х. Ф. Сагитдинова, К. С. Минскер

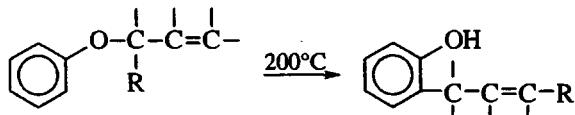
*Башкирский государственный университет
450074 Уфа, ул. Фрунзе, 32*

Поступила в редакцию 26.05.94 г.

В ряду различных фенолов осуществлена перегруппировка Кляйзена, что открывает широкие возможности для синтеза новых полимеров путем их полимераналогичных превращений. Синтезированные продукты являются комплексными стабилизаторами для ряда галоидсодержащих полимеров.

Одним из перспективных направлений науки о полимерах является изучение полимераналогичных реакций с целью использования синтетических макромолекул как реагентов и промежуточных веществ в органическом синтезе. Особый интерес в этой связи представляют функционализированные макромолекулы, способные осуществлять реакции тонкого органического синтеза (алкилирование, конденсация, перегруппировка и т.п.) с большей скоростью и селективностью, чем это известно для аналогичных по строению низкомолекулярных реагентов [1]. Развитие этой области принципиально важно для разработки новых полимеров и композиций, модификации полимеров и материалов на их основе, стабилизации полимерных смесей и т.п.

В этом смысле классическая реакция Кляйзена – перегруппировка аллилариловых эфиров в *o*-аллилфенолы представляется весьма удобным и эффективным методом получения соответствующих производных фенолов



Многочисленные варианты, иллюстрирующие ее возможности в ряду низкомолекулярных соединений, описаны в книге [2].

Оригинальный пример синтеза и перегруппировки фениловых эфиров 5,6-дигидро-2Н-пиранов представлен в работе [3]. При нагревании 3,4-дибром-4-метилтетрагидропирана (дибромид) с фенолами в среде МЭК в присутствии карбоната калия наблюдается *транс*-диаксиальное элиминирование HBr и замещение вторичного атома брома с образованием фениловых эфиров дигидропиранового ряда. Поскольку имеющиеся в литературе сведения о перегруппировке Кляйзена относятся исключительно к низкомолекулярным

соединениям, несомненный интерес представляло изучение синтеза и перегруппировки высокомолекулярных фениловых эфиров (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали ПИБ с $\bar{M}_n = 1.1 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.4$, степенью ненасыщенности 1.00; ПП-с $\bar{M}_n = 1.4 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1$, степенью ненасыщенности 0.93; ПЭ-с $\bar{M}_n = 1.3 \times 10^3$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.4$, степенью ненасыщенности 0.30. Хлорированный этилен-пропиленовый каучук двойной (ХСКЭП) содержал 25.6% хлора; его получали из этилен-пропиленового каучука с содержанием пропиlena 38%, вязкость по Муни 40 (100°C); ПВХ – марки С-70. Хлорполиэтилен (ХПЭ, 33% хлора) получали из полиэтилена с $M = 2.0 \times 10^4$, хлорсульфополиэтилен (ХСПЭ, 29.5% хлора и 1.4% серы) – из полиэтилена с $M = 2.0 \times 10^4$.

Синтез соединений II - III

Получение 1-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиранил-5-окси)-4-полиэтиленилбензола (IIa). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вводили 1×10^{-2} моль (13.92 г) 4-полиэтиленилфенола, добавляли 2.9×10^{-3} моль (0.75 г) 3,4-дибром-4-метилтетрагидропирана и 0.87×10^{-2} моль (1.20 г) карбоната калия, приливали 200 мл гексана и нагревали 24 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтровали, фильтрат промывали водой до нейтральной среды, затем спиртом. Выход эфира 13.99 г (95.4%).

Получение 2-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиранил)-4-полиэтиленилфенола (IIa). В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 7.8×10^{-3} моль (13.0 г) соединения IIa, приливали

80 мг N,N-диэтиланилина и нагревали при 170°C на масляной бане в течение 6 ч. После охлаждения из реакционной смеси под вакуумом удаляли диэтиланилин, остаток растворяли в гексане, продукт высаживали и промывали спиртом. Выход количественный.

Синтез соединений IV - VII

Получение 2-бензоилоксиполиизобутиленилфенолов (IVa). В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и мешалкой, вводили 1×10^{-2} моль (12.10 г) 4-полиизобутиленил-1,2-диоксибензола (содержание HO-групп 2.80 мас. %), приливали 10%-ный раствор гидроксида натрия, содержащий 1×10^{-2} моль (0.40 г) NaOH и после перемешивания в течение 30 мин прикалывали 1×10^{-2} моль (1.40 г) хлористого бензоила и в течение 30 мин нагревали на водяной бане при интенсивном перемешивании. Количество хлористого бензоила и NaOH рассчитано таким образом, чтобы защите подвергалась только половина оксигрупп. По окончании реакции смесь промывали водой, затем этанолом и сушили. Выход продукта 12.94 г (98.5%). Продукт представлял собой смесь 2-бензоилокси-4-полиизобутиленилфенола и 2-бензоилокси-5-полиизобутиленилфенола в соотношении 1 : 1.

Синтез 1-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил-5-окси)-2-бензоилоксиполиизобутиленилбензолов (Va). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, вводили 9.84×10^{-3} моль (12.93 г) смеси IVa, добавляли 9.84×10^{-3} моль (2.54 г) 3,4-дibром-4-метилтетрагидропирана и 2.95×10^{-2} моль (4.08 г) карбоната калия, приливали 250 мл гексана и нагревали 24 ч. После охлаждения реакционную смесь фильтровали, фильтрат промывали водой до нейтральной среды, затем спиртом. Выход эфира составлял 12.00 г (89.0%). Продукт конденсации представлял собой смесь 1-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил-5-окси)-2-бензоилокси-4-полиизобутиленилбензола и 1-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил-5-окси)-2-бензоилокси-5-полиизобутиленилбензола в соотношении 1 : 1.

Синтез 2-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил-5-окси)-полиизобутиленилфенолов (VIa). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 6.4×10^{-3} моль (9.00 г) смеси Va, приливали 80 мл водно-спиртового раствора NaOH (6.5×10^{-3} моль или 0.26 г) и нагревали на водяной бане 6 ч. Полученный продукт промывали водой до нейтральной среды, далее спиртом. Выход 8.25 г (99.1%). Продукт гидролиза являлся смесью 2-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил-5-окси)-6-полиизобутиленилфенола и 2-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил-5-окси)-4-полиизобутиленилфенола в соотношении 1 : 1.

Синтез 3-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил)полиизобутиленил-1,2-диоксибензолов (VIIa). 5.7×10^{-3} моль (7.50 г) смеси IVa помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником, приливали 70 мл N,N-диэтиланилина и нагревали при 170°C на масляной бане в течение 5 ч. После охлаждения из реакционной смеси под вакуумом удаляли диэтиланилин, остаток растворяли в гексане, продукт высаживали и промывали спиртом. Выход количественный. Продукты перегруппировки являлись смесью 3-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил)-6-полиизобутиленил-1,2-диоксибензола и 3-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пиридинил)-4-полиизобутиленил-1,2-диоксибензола в соотношении 1 : 1.

Аналогично синтезировали соединения, представленные в табл. 2 и 3.

Условия газо-хроматографического анализа: кварцевая капиллярная колонка длиной 50 м, внутренним диаметром 0.25 мм; неполярная неподвижная жидккая фаза 0 - 1; газ-носитель гелий, 1.0 - 1.5 см³/мин, байпас 100 см³/мин; программирование температуры от 70 до 250°C, 6 град/мин; количество пробы 0.2 мкл; количественный расчет хроматограмм – методом внутренней нормализации.

ИК-спектры снимали на спектрометре "Specord MK-80" в растворе CCl₄, спектры ЯМР ¹³C – на спектрометре "Bruker AM-350" (75 МГц) при комнатной температуре в режимах полного и частичного подавления по протонам. Условия записи: 15 - 20%-ные растворы в CDCl₃, период повторения импульса 3 - 5 с, число накоплений 3000 - 10000, внутренний стандарт тетраметилсиликан.

Озонометрическое определение степени ненасыщенности поли- α -олефинов и исходных продуктов осуществляли на приборе АДС-4; растворитель CCl₄, внутренний стандарт стильбен.

Выход высокомолекулярных фенолов контролировали по изменению степени ненасыщенности в исходных олигомерах и, независимо, по содержанию групп HO в образующихся продуктах реакции по методу Верлея [4].

Время термостабильности полимерных композиций определяли по ГОСТ 14041-68. В момент изменения окраски индикаторной бумаги (конго-красной) оценивали цветостойкость полимерной композиции сравнением окраски образца с десятибалльной цветокодирующей шкалой "Synmego" (методика "Цветовые шкалы "Synmego").

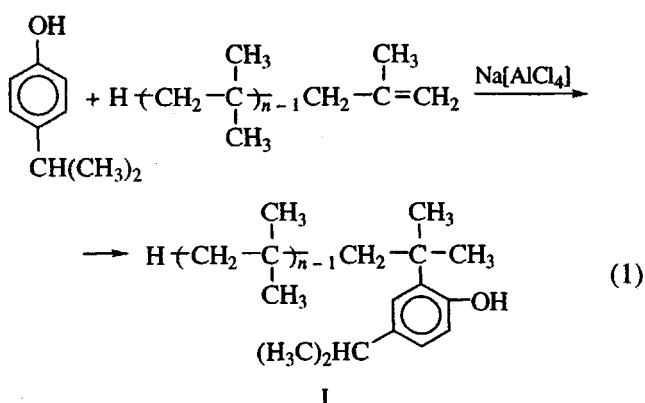
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На примере поли- α -олефинилфенолов (ПЭ, ПП, ПИБ) показана возможность протекания перегруппировки Кляйзена для высокомолекулярных соединений. Синтез высокомолекулярных фенолов осуществляли алкилиро-

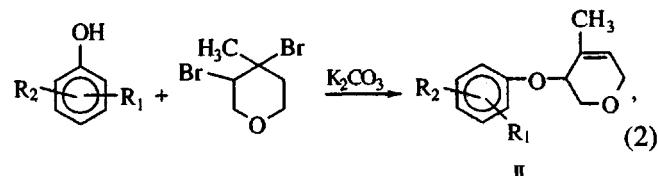
Таблица 1. Алкилирование различных фенолов поли- α -олефинами в присутствии NaAlCl_4 (0.05 моль/моль поли-олефина, 110°C)

Фенол	Время реакции, ч	Выход продукта, %	Содержание HO-групп	Содержание >C=C< связей	Спектр ЯМР ¹³ C δ, м. д.
			моль/моль полиолефенилфенола		
Полиэтилен					
Фенол	2.5	96	0.29	0.012	135.5
2-Метилфенол	2.5	95	0.28	0.015	135.2
4-Изопропилфенол	3.0	93	0.28	0.021	134.8
o-Диоксибензол	2.5	93	0.56	0.021	149.8
m-Диоксибензол	2.5	96	0.56	0.012	122.8
n-Диоксибензол	2.5	90	0.54	0.030	131.6
2-Бензилиденаминофенол	4.0	98	0.29	0.006	136.9
4-Бензилиденаминофенол	4.0	96	0.29	0.012	131.5
Полипропилен					
Фенол	2.5	96	0.89	0.037	141.3
2-Метилфенол	2.5	94	0.87	0.056	141.0
4-Изопропилфенол	3.0	94	0.87	0.056	135.3
o-Диоксибензол	2.5	92	1.71	0.074	154.7
m-Диоксибензол	2.5	98	1.82	0.019	128.5
n-Диоксибензол	2.5	89	1.65	0.010	137.3
2-Бензилиденаминофенол	4.0	98	0.91	0.028	142.6
4-Бензилиденаминофенол	4.0	94	0.87	0.056	137.2
Полизобутилен					
Фенол	2.5	98	0.98	0.020	143.5
2-Метилфенол	2.5	95	0.95	0.050	143.1
4-Изопропилфенол	3.0	96	0.96	0.040	137.5
o-Диоксибензол	2.5	94	1.88	0.060	156.9
m-Диоксибензол	2.5	98	1.96	0.020	130.7
n-Диоксибензол	2.5	91	1.82	0.090	139.5
2-Бензилиденаминофенол	4.0	98	0.98	0.020	144.8
4-Бензилиденаминофенол	4.0	94	0.94	0.060	139.4

ванием одно-, двухатомных фенолов и производных аминофенолов (основания Шиффа) в присутствии тетрахлоралюмината натрия (табл. I).



При нагревании высокомолекулярных фенолов I с дибромидом в среде гексана в присутствии K_2CO_3 протекает дегидробромирование третичного атома брома и замещение вторичного с образованием соответствующих фениловых эфиров дигидропиранового ряда (табл. 2)



где а: $R_1 = H$, $R_2 = 4\text{-H}\text{--}(-CH_2\text{--}CH_2\text{--})_m\text{CH--}CH_2\text{--}(-CH_2\text{--}CH_2\text{--})_l$, $m + l = n - 1 = 53$ (ПЭ);
 б: $R_1 = 2\text{-CH}_3$, $R_2 = 4\text{-ПЭ};$
 в: $R_1 = 4\text{-}i\text{-C}_3H_7$, $R_2 = 2\text{-ПЭ};$

г: R₁ = 2-N=CHC₆H₅, R₂ = 4-ПЭ;

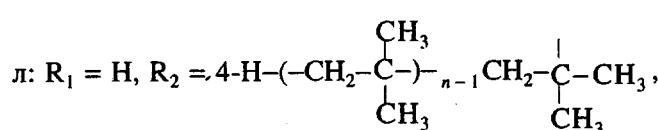
д: R₁ = 4-N=CHC₆H₅, R₂ = 2-ПЭ; е: R₁ = H, R₂ = 4-H-(CH₂-CH-)_mCH₂-C(CH₃)-CH₂-CH-_l, m + l = n - 1 = 33 (ПП);

ж: R₁ = 2-CH₃, R₂ = 4-ПП;

з: R₁ = 4-i-C₃H₇, R₂ = 2-ПП;

и: R₁ = 2-N=CHC₆H₅, R₂ = 4-ПП;

к: R₁ = 4-N=CHC₆H₅, R₂ = 2-ПП;



м: R₁ = 2-CH₃, R₂ = 4-ПИБ;

н: R₁ = 4-i-C₃H₇, R₂ = 2-ПИБ;

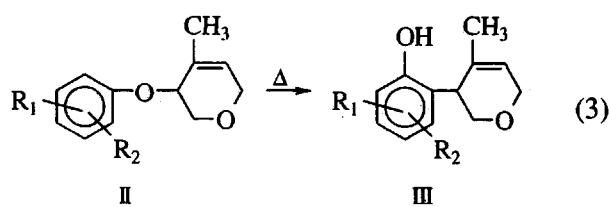
о: R₁ = 2-N=CHC₆H₅, R₂ = 4-ПИБ;

п: R₁ = 4-N=CHC₆H₅, R₂ = 2-ПИБ.

Как видно из данных табл. 2, эфиры дигидропиранового ряда типа II образуются с высоким выходом, в то время как для низкомолекулярных эфиров он колеблется в интервале 35 - 67% [3].

Строение синтезированных фениловых эфиров доказано спектральными методами. В спектрах ЯМР ¹³C присутствует сигнал углерода ароматического цикла, связанного с кислородом пиранового кольца C-O. В ИК-спектрах имеются две полосы поглощения при 1060 - 1080 см⁻¹ и 1220 см⁻¹, обусловленные участием в колебаниях двух эфирных связей C-O-C [5].

При кипячении соединений II в N,N-диэтиланилине с количественным выходом образуются высокомолекулярные фенолы дигидропиранового ряда



Эфиры II-III без осложнений перегруппировываются в соответствующие фенолы с образованием *ортого*-изомеров. В ИК-спектрах соединений III присутствует интенсивная полоса поглощения группы OH в области 3000 - 3600 см⁻¹. Титриметрическое определение групп OH в продукте обнаруживает их в количестве, совпадающем с исходным высокомолекулярным фенолом (табл. 2).

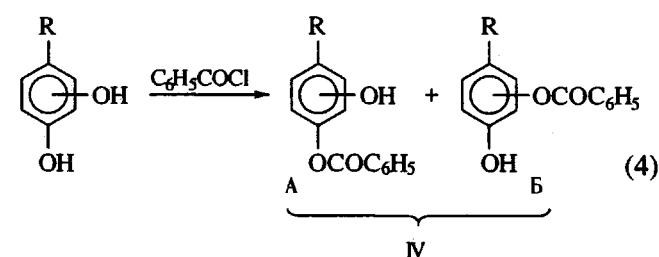
Таблица 2. Характеристики высокомолекулярных одноатомных фенолов, бензилиденаминофенолов и продуктов их перегруппировки

Буквенный индекс соединений*	Конденсация (соединения II)		Перегруппировка (соединения III)	
	выход продукта, %	δ_{C}^{**} , м. д.	содержание HO-групп, моль/моль полиолефинилфенола	δ_{C}^{**} , м. д.
а	96.4	140.7	0.29	136.9
б	92.9	140.5	0.28	136.6
в	91.5	136.0	0.28	130.2
г	92.6	142.0	0.29	138.2
д	91.3	137.9	0.29	132.8
е	95.0	146.4	0.89	142.6
ж	93.1	146.3	0.87	142.4
з	92.2	141.7	0.87	136.6
и	93.0	147.7	0.91	143.9
к	91.4	143.6	0.87	138.5
л	96.1	148.6	0.98	144.8
м	96.0	148.3	0.95	144.6
н	91.8	143.9	0.96	138.8
о	90.9	149.9	0.98	145.8
п	90.1	153.5	0.94	140.7

* Буквенный индекс относится к соединениям с соответствующим индексом в пояснении к схемам реакций (2) и (3).

** Сигнал атома C, связанного с полимерным фрагментом.

При переходе к высокомолекулярным двухатомным фенолам для полученияmonoэфира необходима предварительная защита одной группы OH



IV: а - 2-OH, R = 4-ПИБ; б - 3-OH, R = 4-ПИБ; в - 4-OH, R = 2-ПИБ; г - 2-OH, R = 4-ПП; д - 3-OH, R = 4-ПП; е - 4-OH, R = 2-ПП; ж - 2-OH, R = 4-ПЭ; з - 3-OH, R = 4-ПЭ; и - 4-OH, R = 2-ПЭ.

Бензоилирование высокомолекулярных фенолов (в случае пирокатехина) приводит к продукту, представляющему смесь изомеров: 2-бензоилокси-4-поли- α -олефинилфенолу (А) и 2-бензоилокси-5-поли- α -олефинилфенолу (Б) в соотношении 1 : 1. Строение бензоилированных

Таблица 3. Характеристика соединений IV - VII

Буквенные обозначения соединений*	Бензоилирование (соединения IV)			Конденсация (соединения V)		Гидролиз (соединения VI)			Перегруппировка (соединения VII)***	
	выход, %	содержание HO-групп, моль/моль исходного полимерного фенола	δ_{C}^{**} , м. д.	выход, %	δ_{C}^{**} , м. д.	выход, %	содержание HO-групп, моль/моль продукта	δ_{C}^{**} , м. д.	содержание HO-групп, моль/моль продукта	δ_{C}^{**} , м. д.
а	98.5	2.80	144.9 150.2	89.0	149.8 149.5	99.1	1.40	150.2 139.5	2.80	146.2 133.2
б	99.0	2.80	135.9 137.2	91.0	142.2 142.6	95.3	1.40	130.9 135.8	2.80	132.0 132.9
в	98.4	2.80	139.4 145.9	88.2	145.8 145.3	98.3	1.40	150.1 139.4	2.80	147.2 137.3
г	98.0	2.30	142.7 143.6	88.1	147.7 143.9	96.1	1.15	147.4 137.3	2.30	138.7 135.1
д	99.0	2.16	133.7 135.4	90.1	140.0 140.2	98.4	1.08	135.0 133.7	2.16	130.2 129.7
е	98.5	2.18	137.3 142.7	89.3	143.6 144.1	99.0	1.09	142.0 137.4	2.18	138.8 135.1
ж	98.8	0.58	137.0 142.0	90.2	142.1 141.9	98.2	0.29	141.8 137.1	0.58	133.0 130.6
з	98.4	0.56	128.0 129.5	91.8	134.3 134.6	99.5	0.28	129.3 128.1	0.56	124.3 125.0
и	98.4	0.56	131.6 138.0	91.9	137.9 137.6	97.9	0.28	138.2 131.7	0.56	133.3 129.4

* Буквенные обозначения относятся к соединениям, получаемым по реакциям (4) и (5).

** Числитель – значение для изомера А, знаменатель – значение для изомера Б.

*** Выход количественный.

продуктов устанавливали по спектрам ЯМР ^{13}C по соотношению кривых интегрирования сигналов углерода бензольного кольца, соединенного с высокомолекулярным радикалом (в табл. 3 при-

ведено значение хим. сдвига синглетного сигнала атома углерода, связанного с полимерным радикалом). Количественный контроль содержания групп OH титрометрическим методом под-

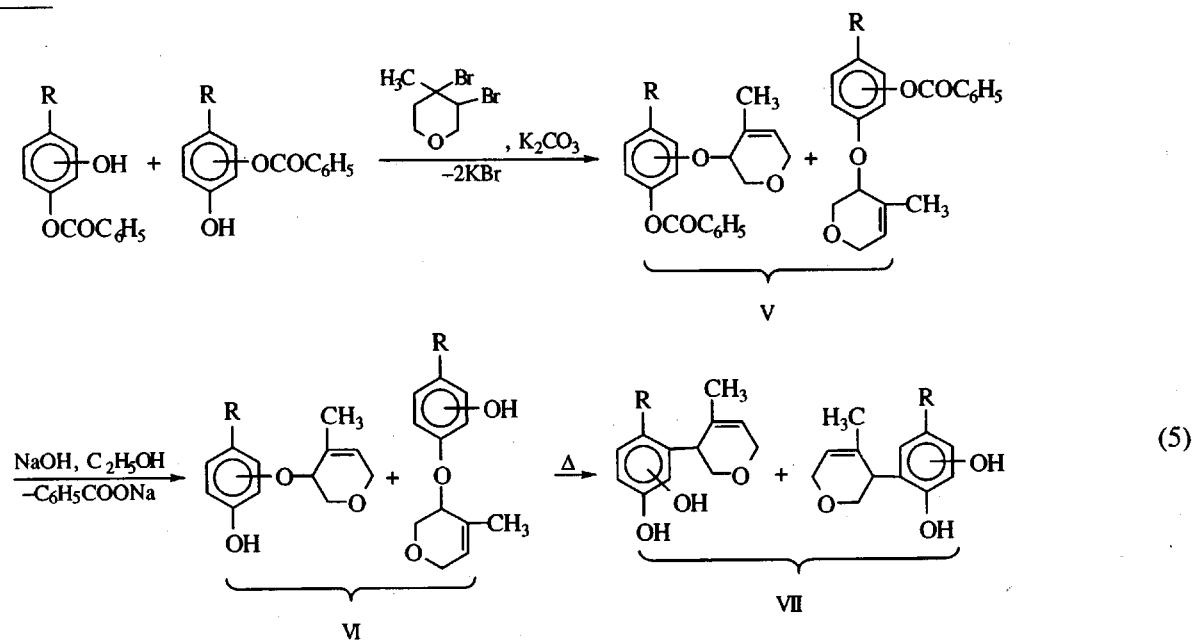
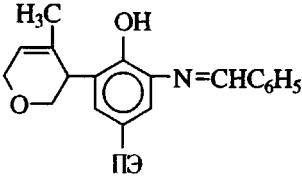
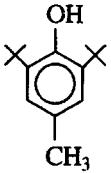


Таблица 4. Влияние высокомолекулярных фенолов на термо- и цветостабильность галоидсодержащих полимеров (175°C, воздух), $c_0 = 1$ мас. ч.*

Содержание	ПВХ	ХПЭ	ХСКЭП	ХСПЭ
	τ , мин/цвет, баллы			
 ПИБ	54/1.5	58/1.5	-	47/1.5
 ПП	51/1.5	44/1.5	-	34/2.5
 ПЭ	48/2.0	49/1.0	-	38/2.0
 ПИБ	79/1.5	61/1.5	-	51/1.5
 ПП	75/1.5	59/1.5	-	49/1.5
 ПЭ	69/1.5	51/1.5	-	42/2.0
 ПИБ	43/2.0	-	33/2.5	29/2.5
 ПП	41/2.0	-	31/2.5	27/2.5

Таблица 4. Окончание

Содержание	ПВХ	ХПЭ	ХСКЭП	ХСПЭ
	τ , мин/цвет, баллы			
	39/2.0	-	28/2.5	25/3.0
	20/4.5	24/4.5	20/4.5	17/5.0

* Числитель – время термостабильности τ , мин; знаменатель – цветостабильность, баллы по шкале "Synmero".

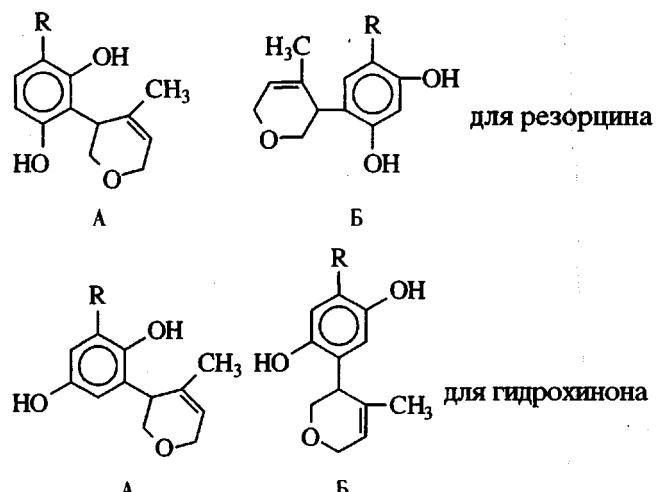
тврждает защиту лишь одной функциональной группы. Последующие полимераналогичные превращения в высокомолекулярные пирианилфенолы протекают по схеме

Конденсацию соединений IV с дибромидом осуществляли аналогично высокомолекулярным одноатомным фенолам. Реакция протекает в более мягких условиях, что, очевидно, связано с присутствием группировки $-\text{COC}_6\text{H}_5$, проявляющей значительный отрицательный М-эффект и тем самым облегчающей отщепление протона гидроксильной группы, что способствует протеканию конденсации.

Продукты конденсации V представляют собой смесь 1-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил-5-окси)-2-бензоилокси-5-поли- α -олефинилбензола (А) и 1-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил-5-окси)-2-бензоилокси-4-поли- α -олефинилбензола (Б) в соотношении 1 : 1.

Для установления соотношения изомеров в продуктах конденсации на основе различных высокомолекулярных фенолов использовали результаты хроматографического анализа и данные спектроскопии ЯМР ^{13}C продуктов модельной реакции – взаимодействия 4-метилдиоксибензолов (низкомолекулярный аналог) с дибромидом. Были найдены соотношения изомеров 3-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил)-5-метил-1,2-диоксибензол: 3-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил)-4-метил-1,2-диоксибензол = 1 : 1; 2-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил)-4-метил-1,3-диоксибензол : 4-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил)-6-метил-1,3-диоксибензол = 3 : 1; 3-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил)-5-метил-1,4-диоксибензол : 2-(4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил)-5-метил-1,4-диоксибензол = 3 : 1. Мы полагаем, что указанные соотношения сохраняются для изомерных двухатомных фенолов и при переходе к олигомерному радикалу, т.е. для ряда продуктов, синтезированных на основе полимерана-

логичных превращений высокомолекулярного резорцина и гидрохинона, имеет место соотношение изомеров А : Б = 3 : 1



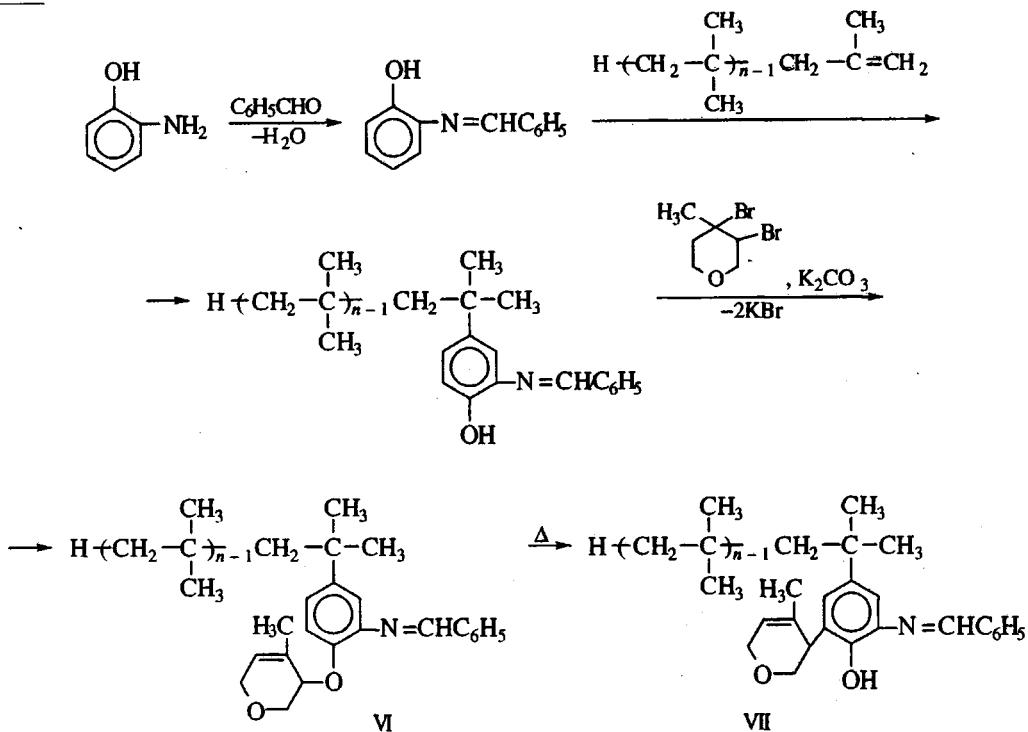
Очевидно, указанное соотношение следует отнести за счет стерических затруднений, которые наблюдаются для изомеров "Б" двухатомных фенолов (резорцин, гидрохинон).

Отсутствие гидроксильной группы в продуктах V подтверждается ИК-спектрами и титрованием по Верлею [5]. Гидролиз этих соединений в водно-спиртовом растворе NaOH завершается снятием защиты, и в ИК-спектрах соединений VI вновь обнаруживается интенсивная полоса поглощения при $3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Перегруппировка Кляйзена в ряду двухатомных фенолов протекает с выходами, сопоставимыми для высокомолекулярных фенолов (табл. 3).

Титриметрическое определение содержания групп OH в (4-метил-5,6-дигидро-2Н-пирианил)поли- α -олефинил-1,2-диоксибензолях показало соответствие их исходному количеству в исходных высокомолекулярных фенолах.

В продолжение исследований полимераналогичных превращений в ряду высокомолекулярных фенолов изучена перегруппировка Кляйзена на примере производных аминофенола – основаниях Шиффа. В работе [6] показано, что дигидропи-

раниламины легко подвергаются перегруппировке Кляйзена в соответствующие первичные амины. Поэтому с целью исключения возможности протекания процесса по группе NH_2 , предпринята защита ее и последующая перегруппировка по группе OH .



Конденсация полимерных бензилиденаминофенолов с дибромидом протекала аналогично полимераналогичным превращениям двухатомных фенолов с высоким выходом.

Испытания синтезированных соединений показали, что они обладают свойствами полифункциональных химикатов-добавок для ряда хлорсодержащих полимеров. Например, они проявили высокую эффективность стабилизирующего действия по показателям время термостабильности и цветостойкость (табл. 4). Кроме того, они существенно улучшили перерабатываемость жестких ПВХ-композиций, что обусловлено присутствием в макромолекуле олигомерного радикала в сочетании с полярными группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1795.
2. Органические реакции. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. Сб. 2. С. 7.
3. Ибатуллин У.Г., Сагитдинова Х.Ф., Талипова Г.Р., Сафаров М.Г. // Химия гетероцикл. соед. 1985. № 3. С. 315.
4. Лосев И.П., Федотова О.Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М.: Госхимиздат, 1972. С. 93.
5. Казицына Л.А., Куплетская И.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и массспектроскопии в органической химии. М.: МГУ, 1979. С. 68.
6. Талипова Г.Р., Сагитдинова Х.Ф., Ибатуллин У.Г., Сафаров М.Г., Толстиков Г.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. № 12. С. 2753.

Claisen Rearrangement as an Example of New Polymer-Analogous Transformations of High-Molecular-Mass Phenols

R. Z. Biglova, V. P. Malinskaya, Kh. F. Sagitdinova, and K. S. Minsker

Bashkortostan State University, ul. Frunze 32, Ufa, 450074 Bashkortostan, Russia

Abstract – The Claisen rearrangement of a series of phenols was performed, thus opening up possibilities for the synthesis of new polymers using polymer-analogous transformations. The synthesized products are complex stabilizers for a number of halogen-containing polymers.