

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ ПОЛИПРИСОЕДИНЕНИЕМ  
 ДВУХЛОРИСТОЙ СЕРЫ К  $\alpha,\omega$ -ДИАЦЕТИЛЕНОВЫМ  
 СОЕДИНЕНИЯМ

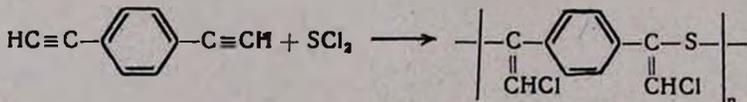
Л. А. АКОПЯН, Э. В. ОВАКИМЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

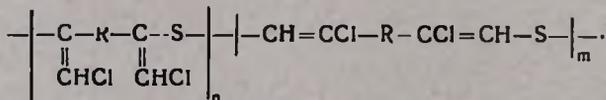
Поступило 8 V 1973

Недавно было показано, что ацетиленовые соединения в мягких условиях присоединяют двухлористую серу с образованием соответствующих хлорвинилсульфидов; при этом, в зависимости от природы монозамещенных ацетиленов, присоединение может протекать как в  $\alpha$ -, так и в  $\beta$ -положениях относительно заместителя [1].

В настоящем сообщении изучена возможность полиприсоединения двухлористой серы к диацетиленовым соединениям с целью получения нового типа полимеров с хлорвинилсульфидными группировками. Были использованы *n*-диэтилнитробензол и ряд бис-производных  $\alpha$ -ацетиленовых спиртов. Полиприсоединение гладко протекает в хлористом метилена с образованием полимеров с хорошими выходами (табл.). Учитывая литературные данные о направлении присоединения двухлористой серы к фенилацетилену [1], присоединение ее к *n*-диэтилнитробензолу можно представить следующим образом:

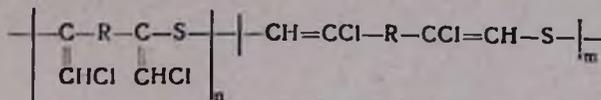


В случае бис-эфиров пропаргиловых спиртов (табл.) одновременно возможны оба направления присоединения, и в результате можно ожидать образование полимера со смешанной структурой:



К раствору 2—4 г диацетиленового соединения в 15 мл хлористого метилена при охлаждении ( $0 + 2^\circ$ ) и перемешивании добавляли в течение 40 мин. раствор эквимольного количества двухлористой серы в 15 мл хлористого метилена. Перемешивание продолжали при этой температуре 1 час и при комнатной температуре 2,5 часа. Полимеры выделяли из

Таблица



R	Выход поли- мера, %	[η] в бензоле при 20°	Т-ра размягч. °С	Анализ, %			
				Cl		S	
				найде- но	вычис- лено	найде- но	вычис- лено
 (m=0)	89,5	0,12	87—94	30,32	30,91	14,00	14,00
CH <sub>2</sub> O-  -OCH <sub>2</sub> -	41,5	0,12	58—64	27,74	24,52	11,00	11,08
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	88,2	0,15	каучукопод.	23,26	23,89	10,80	10,79
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CCH=CHCO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	72,8	0,13	.	24,26	24,02	10,60	10,84
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	50,1	0,16	.	16,00	18,60	11,11	8,41

реакционной смеси осаждением петролейным эфиром и сушили в вакууме (12 мм) при 54°. Полученные полимеры представляют собой порошкообразные или каучукоподобные вещества с сравнительно небольшим молекулярным весом ([η]=0,12—0,16), растворимые в бензоле, ацетоне и диоксане. В ИК спектрах полимеров, кроме частот, соответствующих мономерным остаткам, имеются четкие полосы поглощения в области 1660—1650 см<sup>-1</sup>, характерные для несопряженных хлорвинильных групп.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. J. Barton, R. G. Zika, J. Org. Chem., 35, 1729 (1970).