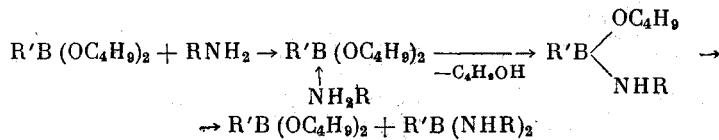


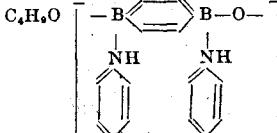
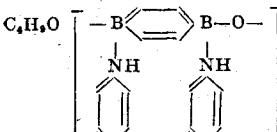
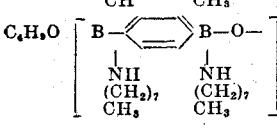
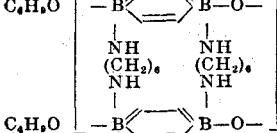
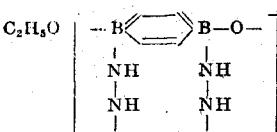
ПОЛИАМИНОПОЛИАНГИДРИДЫ 1,4-ФЕНИЛЕНДИБОРНОЙ КИСЛОТЫ

B. B. Коршак, Ma Жуй-жанъ, B. A. Замятин

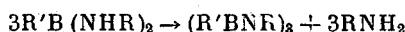
Согласно исследованиям Михайлова и Аронович [1], эфиры замещенной борной кислоты способны в реакции с ароматическими аминами обменивать аллокси-группу на амино-группу и путем дальнейшего диспропорционирования превращаться в органобордиамины в соответствии со схемой:



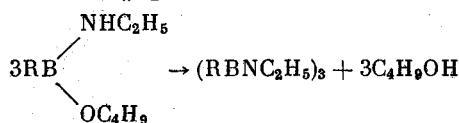
Свойства полiamинополиангидридов 1,4-фенилендиборной кислоты

Полимер	Молекулярный вес		Элементарный состав, %		Приведенная вязкость	Т. пл., °C
	вычислено	найдено	вычислено	найдено		
	2216	2100	C 72,60 H 5,90 B 6,84 8,84	72,31 5,81 6,80 7,66	0,08	> 300
	2086	2130	C 73,69 H 6,66 B 6,22 8,05	71,81 6,43 6,60 7,71	0,10	> 300
	3092	3230	C 71,47 H 11,01 B 5,60 7,21	69,66 10,39 6,13 7,04	0,12	210
	2539	2320	C 64,33 H 8,57 B 8,52 11,03	63,24 7,01 9,02 11,45	Не растворяется	> 300
	4748	4800	C 50,59 H 4,50 B 14,58 18,87	50,15 6,45 10,27 13,22	То же	> 300

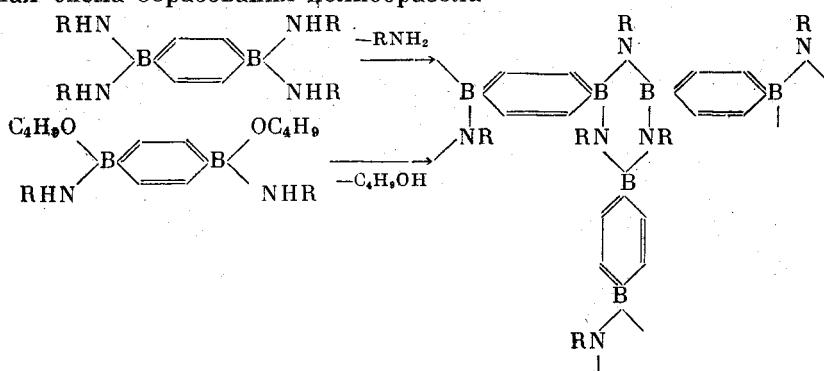
Органобордиамины, как известно [2], способны конденсироваться в боразолы:



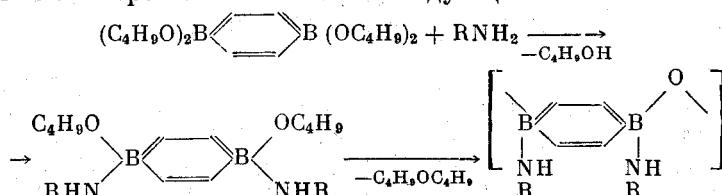
В случае алифатических аминов боразол может образовываться также непосредственно из аминоэфира:



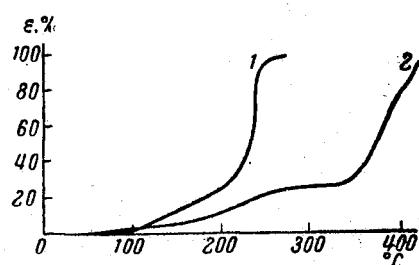
Мы исследовали реакцию тетра-*n*-бутилового (или этилового) эфира 1,4-фенилендиборной кислоты с ароматическими и алифатическими аминами и диаминами, имея в виду в итоге получить полимеры, содержащие связи B—N. Конечно, нельзя было предполагать, что второй этап реакции, а именно диспропорционирование для тетрафункционального соединения, осуществляется с той же легкостью, что и для бифункционального. И действительно, несмотря на значительный избыток амина, нам ни в одном случае не удалось наблюдать образования мономерного *тетракис*(алкиламино)фенилендибора. Также не произошло образования полиборазола из диаминодиэфира. Обычно реакция завершалась непосредственным образованием бороганического полимера, содержавшего в своем составе, кроме азота, также и кислород. Таким образом, теоретически возможная схема образования полиборазола



не осуществилась и фактически в соответствии с элементарным составом полученных полимеров она могла быть следующей:



т. е. безусловно образующийся диаминодиэфир 1,4-фенилендиборной кислоты в условиях нашего опыта превратился в полиаминоангидрид. Очевидно, что в этом случае полимеризация неизбежна.



Зависимость деформации от температуры продуктов поликонденсации 1,4-фенилендиборной кислоты с октиламином (1) и гексаметилендиамином (2)

видно, взаимодействие двух алко N -сигрупп с образованием ангидридиной связи происходит с большей легкостью, нежели взаимодействие алко N -сильной и амино-группы и тем более двух амино-групп. Для последней реакции нужны температуры выше 300°.

Свойства полимеров приведены в таблице.

Все полимеры оказались веществами твердыми и сравнительно высокоплавкими. Полимеры из моноаминов имеют линейное строение. Полимеры из диаминов — трехмерные, в обычных растворителях не растворимые. На воздухе они не изменяются, в кипящей воде гидролизуются.

Поликонденсация тетраэтокси-1,4-фенилендибората с безводным гидразином сопровождалась побочными реакциями, поэтому в полимере содержание бора и азота меньше вычисленного. Вероятно, происходило отщепление аммиака и летучего соединения, содержащего бор.

Термомеханические свойства продуктов поликонденсации тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты с октиламином и гексаметилендиамином приведены на рисунке.

Экспериментальная часть

Поликонденсация тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты с анилином. В колбу с дефлэгмататором загрузили 3,1 г (0,008 моля) эфира фенилендиборной кислоты и 4,65 г (0,05 моля) анилина. Колбу медленно нагревали от 120 до 200°, пропуская через нее очищенный азот. При температуре бани 160° началась отгонка бутилового спирта (т. кип. 117°). Колбу выдерживали при 200° и после достижения температуры в парах 140° переменили приемник. Выделилось 1,0504 г бутилового спирта и 0,4520 г анилина. Реакционную массу продолжали нагревать в вакууме (10 мм) при 200° до выделения основного количества летучих веществ, затем еще 6 час. при медленном повышении температуры до 290°. В приемнике титрованием определено 2,8337 г анилина. Всего выделилось анилина 3,2857 г. По расчету должно отогнаться 1,184 г бутилового спирта, 3,162 г анилина и 1,040 г дубутилового эфира. В колбе осталось светло-желтое хрупкое вещество, которое не плавится до 300°. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в формамиде 0,04. Молекулярный вес определен титрованием и вычислен на две борнокислотные группы. Навеска полимера 0,0444 г нейтрализована 0,21 мл 0,2 н. раствора едкого натра в отсутствии маннита (индикатор фенолфталеин), молекулярный вес 2100.

Поликонденсация тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты с толуидином. 3,1 г (0,008 моля) эфира и 5,16 г (0,048 моля) толуидина нагревали аналогично предыдущему опыту в среде азота от 120 до 230° и в вакууме от 230 до 290°. Выделено 1,02556 г *n*-бутилового спирта и 3,5372 г толуидина. По расчету должно выделяться 1,184 г спирта, 3,448 г толуидина и 1,040 г дубутилового эфира. Вес полимера 2,08 г. Светло-желтое вещество, которое не плавится до 300°. Навеска 0,0595 г нейтрализована 0,28 мл 0,2 н. раствора едкого натра. Молекулярный вес, считая на две борнокислотные группы, 2130.

Поликонденсация тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты с октиламином. Смесь 2,3228 г (0,006 моля) эфира фенилендиборной кислоты и 5,5379 г (0,043 моля) октиламина конденсировали способом, описанным выше. Реакционная смесь уменьшилась в весе на 5,4722 г. В приемнике собрано 4,6621 г жидкости, содержащей 3,807 г октиламина. По расчету должно выделяться 3,989 г октиламина, 0,888 г спирта и 0,780 г дубутилового эфира. Получено светло-желтое вещество с молекулярным весом 2320.

Поликонденсация тетрабутилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты с гексаметилендиамином. 1,1688 г (0,003 моля) эфира и 1,044 г (0,009 моля) гексаметилендиамина нагревали в среде азота от 120 до 180° 6 час. и в вакууме при 180° до постоеиного веса. Реакционная масса уменьшилась в весе на 1,6820 г. Гексаметилендиамин отогнан в количестве 0,7596 г; по расчету его должно выделяться 0,696 г. Получен светло-желтый твердый полимер, нерастворимый в крезоле и диметилформамиде. Молекулярный вес, определенный титрованием, в расчете на четыре борнокислотные группы равен 2320.

Поликонденсация тетраэтокси-1,4-фенилендиборной кислоты с гидразином. 1,6295 г (0,006 моля) эфира и 0,3963 г (0,012 моля) гидразина нагревали в поликонденсационной пробирке в среде азота от 50 до 200° в течение 20 час. Белый осадок, образовавшийся при слиянии исходных веществ, при 100° расплавился, после 160° реакционная масса снова затвердела. Уменьшение в весе составило 1,2064 г, в приемнике сконденсировалось 0,7206 г жидких веществ, содержащих 0,1955 г гидразина. По расчету должно выделяться 0,2042 г гидразина, 0,552 г этилового спирта и 0,444 г дистиллового эфира. Получен светло-желтый, хрупкий, нерастворимый в крезоле и диметилформамиде полимер. Моле-

кулярный вес, определенный титрованием и вычисленный на четыре борнокислотные группы, равен 4800.

Синтез 1,4-фенилендиборной кислоты и ее тетра-*n*-бутилового эфира. 1,4-фенилендиборная кислота получена по способу Нильсена [3] с изменениями, которые дали возможность увеличить выход с 45 до 55%. К 24,2 г (1,0 моля) магния прибавляли раствор 118 г (0,5 моля) *n*-дигромбензола в 500 мл тетрагидрофурана при температуре кипения растворителя. После прибавления реакционную смесь нагревали при 60—64° в течение 7 час. Полученную суспензию фениленмагнийбромида охладили до —70° и прибавляли к ней через капельную воронку раствор 93 г (0,9 моля) триметилбората в 100 мл тетрагидрофурана, пропуская через колбу азот. Смесь перемешивали 4 часа и оставили на ночь. На следующий день смесь нагревали на водяной бане и отогнали 300 мл растворителя. К остатку добавили 300 мл 10%-ной соляной кислоты. Нерастворившийся остаток перекристаллизовывали из горячей воды, получили 5,1 г 1,4-фенилендиборной кислоты.

Тетрагидрофурановый слой отделяли, водный слой экстрагировали серным эфиром. Растворы объединили и отогнали растворители полностью. Сухой остаток экстрагировали серным эфиром и перекристаллизовали из горячей воды. Получены 36 г 1,4-фенилендиборной кислоты. Из эфирного экстракта выделены 3,2 г *n*-бромуфенилборной кислоты и 7,2 г фенилборной кислоты. Выход 1,4-фенилендиборной кислоты 41,1 г или 55,4%.

Найдено %: С 43,65; Н 4,79; В 13,07.
 $C_6H_8B_2O_4$. Вычислено %: С 43,61; Н 4,87; В 13,07.

Кислоту кипятили с избытком *n*-бутилового спирта: после отгонки азеотропа и спирта отогнали тетра-*n*-бутиловый эфир 1,4-фенилендиборной кислоты; выход 70,2 г или 71% от теоретического, т. кип. 223—224°/2 мм; по литературным данным т. кип. 160—176°/0,4 мм.

Найдено %: С 66,75; Н 10,33; В 5,53.
 $C_{22}H_{40}B_2O_4$. Вычислено %: С 67,62; Н 10,33; В 5,55.

Выводы

Осуществлена поликонденсация тетраалкилового эфира 1,4-фенилендиборной кислоты с аминами и диаминами. Полученные полимеры охарактеризованы.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
2 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов, П. М. Аронович, Ж. общ. химии, 29, 3124, 1959.
2. Б. М. Михайлов, Т. В. Кострома, Ж. общ. химии, 29, 1477, 1959.
3. D. R. Nielsen, W. E. McEwen, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3081, 1957.

POLYAMINOPOLYANHYDRIDES OF 1,4-BENZENEDIBORONIC ACIDS

V. V. Korshak, Ma Zhui-zhan, V. A. Zamyatina

S u m m a r y

The polycondensation of tetra-alkyl 1,4-bencenediborates with aromatic and aliphatic amines and diamines has been investigated. It has been found that polyborazol is not obtained under the experimental conditions, since the initially formed diamino diester of 1,4-benzenediboronic acid condenses to polyaminopolyanhydride of linear structure in the case of monoamines and of three-dimensional structure in the case of the diamines.