

УДК 678.01:54+678.742+66.094.38

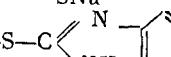
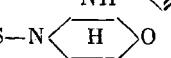
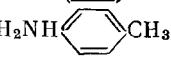
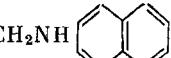
ПРОИЗВОДНЫЕ БЕНЗИМИДАЗОЛА КАК ИНГИБИТОРЫ  
ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА И ВЛИЯНИЕ  
*n*-ОКСИДИФЕНИЛАМИНА НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

А. Ф. Луковников, Б. П. Федоров, А. Г. Васильева,  
Э. А. Краснянская, П. И. Левин, Я. Л. Гольдфарб

Известно [1], что 2-меркаптобензимидазол и его цинковая соль являются хорошими ингибиторами окисления каучуков и как антиоксиданты в некоторых случаях эффективнее фенил- $\beta$ -нафтиламина. Некоторыми из авторов ранее было показано [2], что 2-меркаптобензимидазол, умеренно эффективный в качестве стабилизатора полиолефинов, приобретает значительную стабилизирующую эффективность в смесях с *n*-оксифениламином.

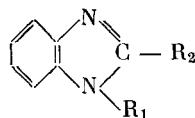
Однако вопрос о том, какая именно из функциональных групп ( $-\text{SH}$  или  $>\text{NH}$ ) меркаптобензимидазола (МБИ) является ответственной за ингибирование или за усиление эффективности *n*-оксифениламина (ОДА) при действии смеси, остался нерешенным. Между тем для установления механизма действия изучаемой синергической системы необходимо знать роль в процессе ингибирования каждой из функциональных групп соединения.

Производные бензимидазола, строения Ia, и их сравнительная эффективность как антиоксидантов для полипропилена

Соединение	$R_1$	$R_2$	Т. пл., °C	Периоды индукции (мин.) для концентрации моль/кг			
				0,02	0,05	0,07	0,1
I	H	SH	303—305 *	10—15	150	200	245
II	$\text{CH}_3$	SH	193 *	45	85	105	135
III	H	$\text{SCH}_3$	201—202	10	15	15	15
IV	$\text{CH}_3$	$\text{SCH}_3$	58	5	5	5	5
V	H	$\text{SNa}$	—	15	50	65	95
VI	$\text{CH}_3$	$\text{SNa}$	—	15	55	80	110
VII	H		228—230	15	190	270	295
VIII	H		206—209	5	20	35	70
IX	H		175—176	5	25	32	35
X	H		210—220	10	35	50	60

\* Из спирта.

Указанное обстоятельство побудило нас синтезировать ряд производных бензимидазола строения (см. таблицу):

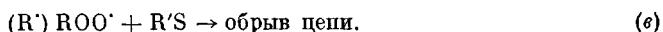
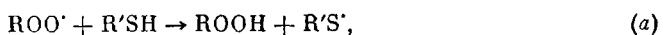


Ia

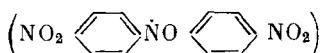
для исследования их как ингибиторов окисления полипропилена и действия в смесях с ОДА.

Как видно из этой таблицы, синтез был направлен на замещение атомов водорода в  $-SH$ - и  $>NH$ -группах меркаптобензимидовыми радикалами. Этим создавалась возможность проследить влияние элиминирования подвижного водорода функциональной группы.

Была исследована стабилизирующая эффективность каждого из указанных соединений и смесей их с *n*-оксидафениламином. Работа проводилась на примере окисления полипропилена при 200° и начальном давлении кислорода 200 м.м. Фиксировался период индукции реакции окисления и зависимость этой величины от концентрации исследуемых соединений. Экспериментальные данные для некоторых концентраций приведены в таблице. Обращает на себя внимание следующий факт. Замещение водорода в меркаптогруппе на  $CH_3$ -группу (соединения III и IV) приводит к резкому понижению эффективности МБИ. В то же время замещение H-атома в аминогруппе (соединение II), хотя и приводит к понижению эффективности, но не в столь значительной степени. Это свидетельствует о том, что противоокислительные свойства МБИ связаны с  $SH$ -группой и в меньшей мере с  $>NH$ -группой. Отсюда можно также прийти к выводу, что в радикально-цепном процессе, каким является процесс окисления полипропилена, механизм действия соединений типа  $RSH$  сводится к передаче активного водорода радикалам, ведущим цепи окисления. Вполне вероятно также, что образующиеся в результате такого взаимодействия активные радикалы  $RS^\cdot$  будут рекомбинировать с образованием дисульфида или вступать во взаимодействие с радикалами, ведущими цепи окисления, и обрывать кинетические цепи. При этом возможны следующие процессы:



Подтверждением возможности протекания процессов в указанных направлениях является общизвестное образование дисульфидов из меркаптанов в окислительных процессах, а также заметное взаимодействие меркаптанов со стабильными радикалами типа диарилазотоксных [3], приводящее к расходованию последних. В настоящей работе мы провели исследование взаимодействия радикала 4,4'-динитродифенилазотокси-



с соединениями I, III и IV. Соединения III и IV, в которых атом водорода меркаптогруппы замещен, оказались в интервале температур 20—50° инертными по отношению к стабильному радикалу. В то же время МБИ (I) приводит к быстрому исчезновению этих радикалов. Особенно энергично этот процесс протекает в присутствии гидроперекиси (трет.-бутила — в нашем случае). Факт ускорения расходования стабиль-

ных радикалов можно рассматривать как свидетельство образования активных радикалов (например,  $RS'$ ). Из таблицы следует также, что наличие  $-S-S-$  или  $-SN\langle$ -связей (см. соединения VII и VIII) в производных бензимидазола обусловливает сравнительно высокую эффективность соединений.

Особенно высокой эффективностью обладает 2,2-дитио-бензимидазол (VII). Это, как нам кажется, объясняется расщеплением  $-S-S-$ -связи с образованием сульфенильных радикалов. Такое расщепление усиливается с повышением температуры и в присутствии свободных радикалов [4]. В этом случае ингибирование процесса окисления, видимо, происходит вследствие рекомбинации радикалов, ведущих цепи окисления, и сульфенильных радикалов (реакция e). Соединения типа сульфенамидов (например, VII) также легко диссоциируют с образованием радикалов, чем и объясняется их ингибирующая эффективность.

Интересно отметить, что эффективными оказались также и меркаптиды натрия — соединения V и VI. Вопрос этот, однако, экспериментально еще неизучен.

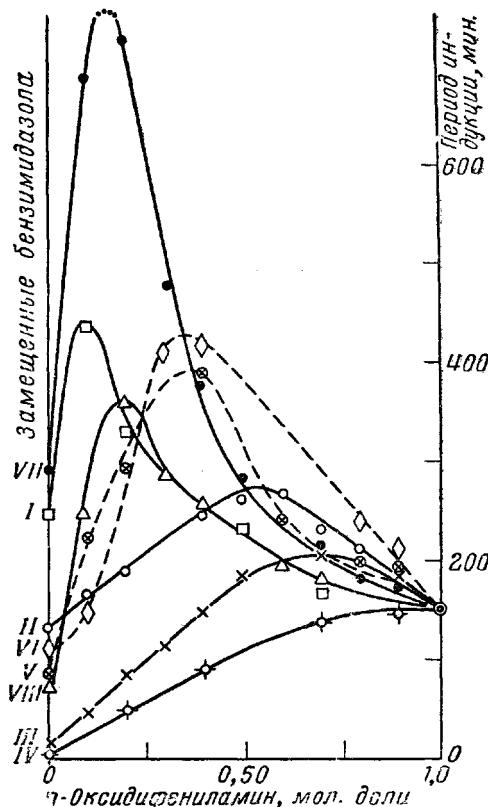
Введение в бензимидазол группы  $R_2 = -CH_2NHR$  (соединения IX и X) сказывается менее значительно по сравнению с действием группы  $-SH$ ,  $-S$

$-S-$  или  $-SN\langle$ . Вполне вероятно, что в этом случае оказывает влияние нарушение сопряжения NH-группы с имидазольным кольцом.

Аналогичная картина была замечена при исследовании стабилизующей эффективности смесей производных бензимидазола с ОДА. На рисунке представлена зависимость периода индукции окисления полипропилена от молярного соотношения ОДА и производных бензимидазола в смесях. Отчетливо видно, что особенно сильный синергический эффект проявляется в случае 2,2-дитио-бензимидазола (VII), меркаптобензимидазола (I) и соединений, содержащих открытую SH-группу или группы  $SNa$  (V, VI) и

$--SN\langle$  (VIII). В смесях ОДА с производными бензимидазола, содержащими открытые NH-группы (III, IX и X), усиление эффективности или очень слабое или практически совсем не проявляется.

Особенно наглядно влияние замещения Н-атомов в функциональных группах МБИ видно в случае соединения IV, где кривая зависимости периода индукции от состава смеси накладывается на кривую зависимости от концентрации одного ОДА.



Зависимость периода индукции окисления полипропилена от молярного состава смесей производных бензимидазола с *n*-оксидифениламином.

Номера кривых соответствуют номерам производных бензимидазола в таблице. Суммарная концентрация смеси 0,1 моль/кг, температура 200°, начальное давление кислорода 200 мм рт. ст.

Таким образом, для обеспечения высокой стабилизирующей эффективности индивидуального соединения или смеси его с ОДА в положение 2 бензимидазола целесообразно вводить группу  $R_2= -SH, -S-S-, -S-N<$  и  $SMe(K, Na, Zn$  и др.).

### Синтез производных бензимидазола

2-Меркаптобензимидазол (I) получен по Ван Аллану и Дикону [5] из *o*-фенилендиамина и ксантоцената калия в этиловом спирте; выход ~90% от теоретич., т. пл. 303—305° (из спирта).

1-Метил-2-меркаптобензимидазол (II) получен при нагревании с обратным холодильником в течение 10 час. смеси, состоящей из 30 г N-метил-*o*-фенилендиамина, 23,5 г KOH, 26 г CS<sub>2</sub>, 300 мл спирта и 50 мл воды в количестве 26 г (выход 64% теоретич.), т. пл. 193° (из спирта). По литературным данным [10] т. пл. 191°.

2-Метилмеркаптобензимидазол (III) получен из I (15 г) и йодистого метила (19,8 г) в присутствии 10%-ного NaOH (100 мл); выход 73% от теоретич., т. пл. 202—203°. По литературным данным [6], т. пл. 200—201° (из разбавленного спирта).

1-Метил-2-метилмеркаптобензимидазол (IV) получен по Гюнгу и Балли [7] из I, диметилсульфата и едкого натра в метиловом спирте с выходом 70% от теоретич. Перегнанное в вакууме вещество закристаллизовалось; т. пл. 53° (из спирта).

Натрий-2-меркаптобензимидазол (V) получен растворением I в эквивалентном количестве 0,1 н. NaOH. Остаток после отгонки воды в вакууме перенесен на фильтр, промыт спиртом, затем эфиrom и высущен в вакууме при 100°.

Натрий-1-метил-2-меркаптобензимидазол (VI) получен слиянием спиртовых растворов II с эквивалентным количеством алкоголята натрия. Остаток после отгонки в вакууме перенесен на фильтр, промыт спиртом, затем эфиrom и высущен в вакууме при 100°.

2,2'-Дитио-бензимидазол (VII) получен окислением I в спирте 27%-ной перекисью водорода. Дисульфид нерастворим в воде и обычных органических растворителях.

По данным Эверетта [8], дисульфид имеет т. пл. 198°; по другим данным т. пл. 230° [9]. Нами VII получен с т. пл. 228—230°.

2-(Морфиномеркапто)бензимидазол (VIII). Раствору 5,45 г I в 20 мл морфолина при 30—40° в течение 1,5 часа был прибавлен по каплям раствор 6 г N-бромморфолина в 85 мл бензола. Выделившийся бесцветный осадок отфильтрован, промыт водой и высущен. Получено 6,5 г VIII (выход 76% от теоретич.) с т. пл. 206—209°. После перекристаллизации из спирта т. пл. не изменилась.

Найдено, %: C 56,49; 56,65; H 5,77; 5,75; S 13,43; 13,57.  
C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS. Вычислено, %: C 56,40; H 5,60; S 13,60.

2-(*n*-Толуидинометил)бензимидазол (IX). Раствор 30,5 г *n*-толуидина и 23,6 г 2-хлорметилбензимидазола в 100 мл абсолютного спирта нагревали с обратным холодильником в течение 3 час. и затем упаривали до образования осадка, который после охлаждения был отфильтрован. Из этого осадка после прибавления 50 мл 10%-ного NaOH был отогнан с водяным паром не введенной в реакцию *n*-толуидин, а новый остаток (почти чистый продукт реакции) был перекристаллизован из смеси спирта с ацетоном. Получено 30 г IX (выход 90% от теоретич.) с т. пл. 175—176°.

Найдено, %: C 75,41; 75,28; H 6,38; 6,28. C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>. Вычислено, %: C 75,96; H 6,33.

2-( $\beta$ -Н-Афтиламино)метилбензимидазол (X). Раствор 28,6 г  $\beta$ -Нафтиламина и 16,6 г 2-хлорметилбензимидазола в 100 мл абсолютного спирта кипятили в течение двух часов. После удаления хлоргидрата  $\beta$ -нафтиламина кипятили с водой, остаток (основание X) после нескольких перекристаллизаций из смеси спирта с ацетоном имел т. пл. 210—220° (с разложением). Пикрат X после перекристаллизации из спирта плавился при 230—231° (с разложением).

Найдено, %: C 57,40; 57,43; H 3,41; 3,56. C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>. Вычислено, %: C 57,40; H 3,58.

### Выводы

1. Синтезированы некоторые производные бензимидазола и исследована их эффективность как ингибиторов окисления полипропилена.

2. Показано, что ответственной за эффективность производных бензимидазола, содержащих функциональные группы — SH-и  $>NH$ , является сульфигидрильная группа.

3. Показано, что в смесях с *n*-оксидифениламином усиление эффективности падает в ряду соединений, содержащих  $-S-S-$ ,  $-SH-$ ,  $SN\swarrow-$  группы. При этом максимум эффективности сдвинут в сторону больших концентраций производных бензимидазола.

Институт химической физики  
АН СССР

Институт органической химии  
им. И. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VII 1962

#### ЛИТЕРАТУРА

1. N. Humprey, F. Moore, Rubber J. and Internat. Plast., 134, 633, 1958; J. Dan Jard, Rev. gen. Caoutchouk, 35, 1237, 1958.
2. П. И. Левин, А. Ф. Луковников, М. Б. Нейман, М. С. Хопплянина, Высокомолек. соед., 3, 1243, 1961.
3. М. С. Хопплянина, А. Л. Бучаченко, А. Ф. Луковников, П. И. Левин, Тезисы докладов Всесоюзного совещания по старению и стабилизации полимеров, АН СССР, М., 1961.
4. N. Karsch, Organic Sulfur Compounds, vol. I, Pergamon Press, 1961, p. 83.
5. Д. Ван Аллан, Б. Диони, Синтезы органических препаратов, сб. 4, Изд. ин. лит., 1953, стр. 295.
6. S. Nakajima, J. Tanaka, T. Seki, T. Amoto, J. Pharmac. Soc. Japan, 78, 1378, 1958; Н. П. Беднягина, И. Я. Постовский, Научн. доклады высш. школы, химия и хим. технология, 1959, № 2, 333.
7. S. Hippig, H. Balli, Liebigs Ann. Chem., 609, 169, 1957.
8. I. Everett, J. Chem. Soc., 1930, 2402.
9. K. Hoffmann, Imidazole and its Derivatives, 1953, p. 384.
10. K. Futaki, J. Pharmac. Soc. Japan, 74, 1365, 1954; Chem. Abstrs., 49, 15876, 1955.

---

#### BENZIMIDAZOLE DERIVATIVES AS INHIBITORS OF THE OXIDATION OF POLYPROPYLENE AND THE EFFECT OF *p*-HYDROXYDIPHENYLAMINE ON THEIR EFFICIENCY

*A. F. Lukovnikov, B. P. Fedorov, A. G. Vasileva, E. A. Krasnyanskaya,  
P. I. Levin, Ya. L. Goldfarb*

#### Summary

The efficiency of benzimidazole as inhibitor of polypropylene oxidation has been studied in relation to the substitution of hydrogen at S and N by various radicals. It has been shown that such substitution considerably lowers the efficiency. Much less loss in efficiency is observed when hydrogen at N is replaced by  $CH_3$ . In mixtures with *p*-hydroxyphenylamine the increase in efficiency falls according to the following order of compounds:  $-S-S->SH>SN$ . The maximum augmentation effect is shifted in the direction of large concentrations.