

541.64+678.675

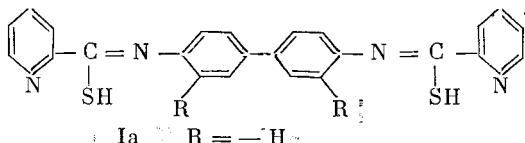
ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

II. ТИОАМИДЫ И ПОЛИТИОАМИДЫ НА ОСНОВЕ
НЕКОТОРЫХ АЛКИЛПИРИДИНОВ

*А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, Г. В. Панова,
И. Г. Мочалина*

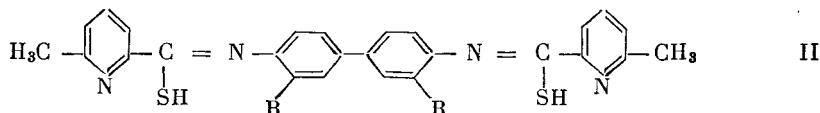
Полимерные тиоамиды, которые могут быть рассмотрены как аналоги широко известных полиамидов, являются в настоящее время, при всем многообразии работ в области полиамидов, соединениями еще мало исследованными. В литературе имеются лишь краткие сведения о возможности синтеза полимерных тиоамидов из соответствующих тиолактамов [1], а также сведения о попытках получить полимер на основе тиомочевины и дифенилтиомочевины [2].

В продолжение работ по синтезу и изучению свойств некоторых полимерных тиоамидов на основе 2,6-лутидина [3] мы обратились к аналогам полиамидов — политиоамидам. В этом отношении значительный интерес представляют работы Портера [4] и Мартина [5] по получению и изучению свойств ряда бис-(α -тиопиколинамидов). Структуру синтезированного тиоамида на основе α -пиколина и бензидина Мартин [5] представляет в следующем виде:



В настоящей статье мы приводим результаты наших исследований по синтезу тиоамидов и политиоамидов на основе α -пиколина и 2,6-лутидина. Указанные соединения были получены длительным нагреванием соответствующих алкилпиридинов, диаминов (бензидина, *o*-толидина и *o*-дианизидина) и избытка серы при 160—200°. Очевидно, что и в этом случае структура тиоамидов на основе α -пиколина, *o*-толидина и *o*-дианизидина аналогична I, где R соответственно $-\text{CH}_3$ (Iб) и $-\text{OCCH}_3$ (Iв). Эти тиоамиды — оранжево-желтые кристаллы, имеющие температуру плавления около 240°. Полученные соединения растворяются в пиридине, диметилформамиде, хлороформе и бензоле, причем растворимость их убывает в ряду Ia > Iв > Iб. Таким образом, наличие метильных и метоксильных заместителей в фенильных ядрах диамина несколько снижает растворимость тиоамидов. При использовании в качестве алкилпиридинина 2,6-лутидина и названных выше диаминов были выявлены следующие закономерности: 1) при соотношении реагирующих диаминов, 2,6-лутидина и серы, равном соответственно 1 : 4 (3 или 2) : 10, в реакцию вступала одна метильная группа 2,6-лутидина и получались соединения

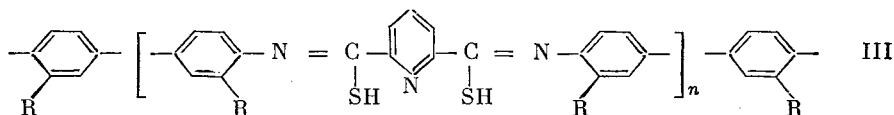
структуры II:



IIa R = — H; IIb R = — CH₃; IIc R = — OCH₃

2) при соотношении реагирующих компонентов 1 : 1 : 10 реакция не проходит и выделяются исходные вещества;

3) при соотношении компонентов 2 : 1 : 10, т. е. при избытке диамина, получаются политиоамиды структуры III:

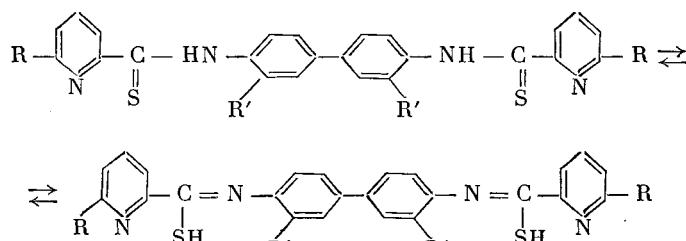


IIIa R = — H; IIIb R = — CH₃; IIIc R = — OCH₃

Тиоамиды структуры I и II, являющиеся полимергомологами, очень сходны между собой. Таким образом, наличие метильной группы в пиридиновом кольце не изменяет заметно свойств тиоамидов. Интересными свойствами обладают политиоамиды III.

IIIb, IIIc растворяются в большинстве органических растворителей, IIIa — только в диметилформамиде. При расплавлении IIIb и IIIc (180—190°) из расплава удается вытянуть нить, IIIa плавится при 350—354°. Такая разница в свойствах указанных соединений, по-видимому, объясняется наличием боковых заместителей в ядре диамина, как это видно в соединениях IIIc и IIIb, которое приводит к созданию более рыхлой упаковки, к снижению межмолекулярного взаимодействия и, как следствие этого, к увеличению растворимости. Отличие свойств соединений IIIa, от IIIc и IIIb можно объяснить более плотной упаковкой цепей в полииамиде IIIa. Плотность, определенная пикнометрическим методом [6], для IIIa ($d_4^{20} = 1,4742$) и IIIb ($d_4^{20} = 1,3530$) подтверждает это предположение.

Синтезированные политиоамиды — окрашенные порошкообразные вещества; снятые дебаеграммы некоторых из них указывают на аморфную структуру. ИК-спектры, снятые для политиоамидов III, обнаруживают наличие тиоуреидной группы. Опираясь на эти результаты и на литературные данные [7, 8], нам кажется вполне вероятным признать существование тиоамидов и политиоамидов в двух тautомерных формах:



R = — H; — CH₃; R' = — H; — CH₃; — OCH₃

Экспериментальная часть

Ia) 4,4'-бис-(α -тиопиколинамидо)дифенил. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 36,8 г (0,2 M) бензидина, 75 г (0,8 M) α -николина и 72,8 г (2,2 M) серы. Смесь нагревают на масляной бане при 160° в течение 20 час. Избыток николина отгоняют, твердый остаток промывают от серы 150 мл сероуглерода и 3 раза перекристаллизовывают из пиридина. Оранжевые, игольчатые кристаллы плавятся при 236°. Литературные данные: 237° [4]. Выход 45 г (53%).

Найдено, %: N 12,93.

$C_{24}H_{18}N_4S_2$. Вычислено, %: N 13,13.

Іб) 4,4'-бис-(α -тиопиколинамидо)-5,5'-диметилдифенил. В аналогичных условиях из 10,6 г (0,05 M) α -толидина, 18,6 г (0,2 M) α -николина и 16 г (0,5 M) серы получают желтое, порошкообразное вещество, т. пл. 223°. Выход 4 г (20%).

Найдено, %: N 12,26; 12,42.

$C_{26}H_{22}N_4S_2$. Вычислено, %: N 12,32.

Ів) 4,4'-бис-(α -тиопиколинамидо)-5,5'-диметоксидифенил. В аналогичных условиях из 18,3 г (0,075 M) α -дианизидина, 28 г (0,3 M) α -николина и 24 г (0,75 M) серы получают оранжевые, блестящие кристаллы, т. пл. 233°. Выход 11 г (30%).

Найдено, %: N 11,23; 11,18.

$C_{26}H_{22}O_2N_4S_2$. Вычислено, %: N 11,52.

Іа) 4,4'-бис-(α -тио-2,6-лутидинамидо)дифенил. В тех же условиях из 42,8 г (0,4 M) 2,6-лутидина, 18,4 г (0,1 M) бензидина и 36,4 г (1,1 M) серы получают оранжевые кристаллы, т. пл. 223°. Выход 10 г (22%).

Найдено, %: S 13,35; 13,36; N 12,23.

$C_{26}H_{22}N_4S_2$. Вычислено, %: S 14,41; N 11,32.

Іб) 4,4'-бис-(α -тио-2,6-лутидинамидо)-5,5'-диметилдифенил. В тех же условиях смесь 32,1 г (0,3 M) 2,6-лутидина, 21,2 г (0,1 M) α -толидина и 32 г (1 M) серы нагревают при 170° в течение 20 час. Полученную массу растворяют при нагревании в пиридине. По охлаждении отфильтровывают выпавший осадок, промывают 150 мл сероуглерода, 3 раза перекристаллизовывают из пиридина. Получают зеленоватое, порошкообразное вещество, т. пл. 247°. Выход 25 г (52%).

Найдено, %: S 13,00; 13,34; N 11,16; 11,19.

$C_{28}H_{26}N_4S_2$. Вычислено, %: S 13,29; N 11,61.

Ів) 4,4'-бис-(α -тио-2,6-лутидинамидо)-5,5'-диметоксидифенил. Аналогичным образом, только нагревая при 180° 20 час., из смеси 21,4 г (0,2 M) 2,6-лутидина, 24,4 г (0,1 M) α -дианизидина и 32 г (1 M) серы получают желтое, порошкообразное вещество, т. пл. 282°. Выход 33 г (65%).

Найдено, %: S 12,06; 12,17; N 10,75; 11,39.

$C_{28}H_{26}N_4O_2S_2$. Вычислено, %: S 12,48; N 10,89.

ІІа) Поли-4,4'-бис-(α -тио-2,6-лутидинамидо)дифенил. Из смеси 5,3 г (0,05 M) 2,6-лутидина, 18,4 г (0,1 M) бензидина и 16 г (0,5 M) серы в тех же условиях получают массу, которую промывают 150 мл сероуглерода и 100 мл горячего пиридина. Выделяют желтое, порошкообразное вещество, т. пл. 350—354°. Выход 10 г (62%).

Найдено, %: C 65,45; 65,61; H 3,56; 3,48.

$(C_{19}H_{13}N_3S_2)_n$. Вычислено, %: C 65,67; H 3,77.

ІІб) Поли-4,4'-бис-(α -тио-2,6-лутидинамидо)-5,5'-диметилдифенил. В тех же условиях из смеси 5,3 г (0,5 M) 2,6-лутидина, 21,2 г (0,1 M) α -толидина и 16 г (0,5 M) серы получают желтое, порошкообразное вещество. Очистку проводят, высаживая его метанолом из пиридинового раствора, с последующей промывкой сероуглеродом. Операцию повторяют 3 раза. Получают вещество с т. пл. 190—192°. Выход 10 г (52%).

Найдено, %: C 68,10; 67,84; H 4,81; 4,78.

$(C_{21}H_{17}N_3S_2)_n$. Вычислено, %: C 67,17; H 4,56.

ІІв) Поли-4,4'-бис-(α -тио-2,6-лутидинамидо)-5,5'-диметоксидифенил. Из смеси 5,3 г (0,05 M) 2,6-лутидина, 24,4 г (0,1 M) α -дианизидина и

16 г (0,5 M) серы тем же методом, что и для II в получают оранжевое порошкообразное вещество, т. пл. 179—180°. Выход 12 г (60%).

Найдено, %: N 10,75; 40,67; S 16,00; 15,80.
 $(C_{21}H_{17}N_3O_2S_2)_n$. Вычислено, %: N 10,31; S 15,73.

Выводы

1. Синтезированы тиоамиды и политиоамиды на основе α -пиколина и 2,6-лутидина и ряда диаминов: бензидина, *o*-толидина и *o*-дианизидина.

2. Опираясь на результаты исследования и на литературные данные, высказано предположение о возможности существования тиоамидов и политиоамидов в двух тautомерных формах.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Хопфф, А. Мюллер, Ф. Венгер, Полиамиды, Госхимиздат, М., 1958, стр. 50.
- В. Д. Яснопольский, Е. А. Красносельская, Высокомолек. соед., 2, 441, 1960.
- А. П. Терентьев, Е. Г. Рухадзе, И. Г. Мочалина, Г. В. Панова, Высокомолек. соед., 5, 837, 1963.
- Н. Д. Рогтер, J. Amer. Chem. Soc., 76, 127, 1954.
- К. В. Martin. J. Amer. Chem. Soc., 80, 233, 1958.
- Э. М. Бондштедт-Куплетская. Определение удельного веса минералов, Изд. АН СССР, М., 1951, стр. 8—37.
- С. А. Вознесенский. Внутрикомплексные соединения и их значение в аналитической химии, ГОНТИ, 1938, стр. 73.
- Н. М. Турович, Ж. аналит. химии, 10, 47, 1955.

STUDIES ON HIGH MOLECULAR PYRIDINE DERIVATIVES. II. POLYAMIDES AND POLYTHIOAMIDES ON THE BASIS OF CERTAIN ALKYL PYRIDINES

A. P. Terentev, E. G. Rukhadze, G. V. Panova, I. G. Mochalina

Summary

Thioamides and polythioamides on the basis of α -picoline and 2,6-lutidine and the diamines: benzidine, *o*-tolidine and *o*-dianisidine have been synthesized. Based on the results of the investigation and on data in the literature it has been suggested that thioamides and polythioamides can exist in two tautomeric forms.