

УДК 678.01:54

ОЗОНИРОВАНИЕ ПОЛИШИФФОВА ОСНОВАНИЯ ИЗ БЕНЗИЛА
И *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНА *

M. N. Широкова, A. I. Якубчик

В литературе имеются сведения о получении полимеров с системой сопряженных углерод — азот двойных связей, таких как полишиффовые основания, полиазины, полипиридин [1—3]. Структура этих соединений характеризовалась методом ИК-спектроскопии и результатами термической деструкции, но эти сведения нуждаются в подтверждении химическими методами.

Как известно, метод озонирования широко используется для определения строения соединений, содержащих углерод — углерод двойные связи. Мы решили применить его к полимерам с сопряженными двойными связями — $C=N$.

В работах по озонированию гетероциклических соединений (пиридин, хинолин, изохинолин) [4—6] показано, что непосредственно озоном расщепляется только углерод — углерод двойная связь, а углерод — азот двойная связь расщепляется при последующей обработке первоначально образующихся продуктов озонирования.

В ряде других работ был установлен факт расщепления углерод — азот двойных связей при действии озона на N-окиси: фуразанов [4, 7], озотриазолов [4, 8], акридина, фенантридина и хинолина [9]; на пиразол и его гомологи [10], шиффовые основания [11, 12], некоторые 2,4-динитрофенилгидразоны [4, 13, 14].

Мы изучали методом озонолиза химическое строение полишиффова основания, полученного поликонденсацией бензила (дibenзоила) и *n*-фенилендиамина (ФДА) [2, 3].

Разделение продуктов озонолиза проводилось методом адсорбционной хроматографии на фторидите. Реакция озона с полишиффовым основанием протекает нацело при температуре не ниже -20° . При этом расщепление двойной связи $C=N$ происходит непосредственно при действии озона, на что указывают результаты второго опыта, в котором продукты озонолиза (бензил, бензойная кислота и азотсодержащее вещество) выделены непосредственно после озонирования.

В продуктах озонолиза определен бензил с выходом 86,2% от рассчитанного (опыт 1) и небольшое количество бензойной кислоты, которая является продуктом окисления бензила. Общее количество учитываемого бензила $\sim 93,9\%$ от рассчитанного на звено.

Из продуктов озонолиза выделено также азотсодержащее вещество, в котором мы учитываем 70,4% азота, взятого в реакцию. Элементарный состав азотсодержащего вещества зависит от условий озонирования, в частности от количества присоединенного озона и от характера раствора-

* 1-е сообщение из серии «Озонирование полимеров, содержащих сопряженные углерод — азот двойные связи».

рителя. Наличие в нем хлора в количестве 7,28—9,78% указывает на участие растворителя в его образовании.

ИК-спектры азотсодержащих веществ из опытов 1 и 2, которые отличаются только количеством присоединенного озона, содержат одинаковые полосы поглощения при 1670 , 1506 , 1400 , 1320 , 1178 , 1114 , 830 , 750 , 700 см^{-1} (см. рисунок).

Полоса поглощения в области 1670 см^{-1} указывает на присутствие карбонильной группы, сопряженной с бензольным ядром, в области 1400 см^{-1} на присутствие метильной группы (симметричные деформационные колебания); при 700 и 750 см^{-1} на присутствие группы $\text{C}-\text{Cl}$ при 1114 см^{-1} — на присутствие группы $\text{C}-\text{N}$ (валентные колебания); при 1178 и 830 см^{-1} — на наличие 1,4-дизамещенного бензольного кольца (деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ [15].

В спектре продукта из опыта 1 усилилась полоса при 1506 см^{-1} и появилась новая полоса при 1454 см^{-1} , которую можно отнести к $\text{C}=\text{C}$ валентным колебаниям бензольного кольца сопряженных систем. Оба вещества дают яркую реакцию на нитрогруппу [16]. Образование азотсодержащего вещества мы объясняем полимеризацией осколка N#Cc1ccccc1[N+], образовавшегося в результате взаимодействия озона с полишиффовым основанием с одновременным его окислением и присоединением растворителя.

Подобным образом Рибель и Эриксон [11] объясняют образование азотсодержащего вещества при озонировании N -бензилиденанилина. Кроме того, авторы другой работы [17] указывают, что при действии озона на замещенные производные ФДА возможно промежуточное образование солей Вурстера, которые являются свободными радикалами.

ИК-спектры: *a* — азотсодержащего продукта озонирования полишиффова основания (опыт 1); *б* — то же (опыт 2); *в* — продукта озонирования *n*-фенилендиамина в хлороформе; *г* — то же, в этилацетате

мылились экспериментально подтвердить правильность высказанного предположения. ФДА в растворе в хлороформе поглощает $3,15$ — $3,68$ моля озона, в растворе в этилацетате — $6,2$ — $6,4$ моля озона на моль ФДА. Избыточное количество озона, поглощаемое в случае озонирования в этилацетате, возможно, расходуется не только на растворитель, но и на образование азотсодержащего продукта. Подтверждением этого может служить большое содержание кислорода (47,37%) в азотсодержащем продукте, полученном при озонировании в этилацетате.

В результате озонирования получено неплавкое азотсодержащее вещество. Элементарный состав его зависит от количества поглощенного озона и характера растворителя.

ИК-спектры веществ, полученных в растворе в хлороформе и в этилацетате, содержат одинаковые полосы при 1677 , 1385 — 1400 , 1106 и 830 см^{-1} . В продукте, полученном в растворе в хлороформе, кроме того, имеются слабые полосы при 1603 и 1314 см^{-1} и полоса средней силы при 1508 см^{-1} . Полосы при 1603 и 1508 см^{-1} можно отнести к $\text{C}=\text{C}$ валентным колебаниям ароматических колец, 1314 см^{-1} — к $\text{C}-\text{N}$ валентным колебаниям ароматических соединений [15].

Азотсодержащее вещество, полученное при озонировании полишиффова основания в растворе в хлороформе (опыт 2), аналогично по свойствам (растворимость, реакция на нитрогруппу, неплавкость) и по ИК-спектру азотсодержащему веществу, полученному при озонировании ФДА в хлороформе.

Экспериментальная часть

Исследуемое полишиффово основание очищали исчерпывающей экстракцией эфиром и метиловым спиртом. Оно представляет собой светло-желтое вещество, растворимое в хлороформе и нерастворимое в других органических растворителях.

Найдено, %: С 81,46; 81,87; Н 5,72; 5,74; N 8,16; 8,43.

Озонирование проводили по методике, описанной ранее. Количество поглощенного озона учитывали по кривым поглощения, которые вычерчивались одновременно с процессом озонирования [18]. Раствор 1 г полимера в 100 мл хлороформа озонировали при -20° кислород-озоновой смесью, содержащей 4% озона, до поглощения 0,51 г озона (3 моля на звено) (опыт 1). Растворитель удаляли в вакууме до тех пор, пока объем раствора не был равен 5 мл, после чего раствор выливали в эфир. Выделившийся светло-коричневый продукт многократно промывали эфиром и сушили в вакууме; выход 0,31 г.

Найдено, %: С 53,71; 53,78; Н 5,34; 4,97; N 9,20; 9,68; Cl 7,28.

Вещество разлагается при нагревании, не плавясь. Растворимо в метаноле, муравьиной и уксусной кислотах и плохо растворимо в бензоле, хлороформе, ацетоне.

Эфирный раствор экстрагировали водным раствором соды. Из содовой вытяжки после подкисления и экстракции эфиром получено 0,1092 г смеси веществ. При хроматографировании на фторидине получено 0,067 г бензойной кислоты, идентифицированной по температуре плавления (122°) и смешанной пробе с бензойной кислотой.

Из органического слоя после удаления кислот при хроматографировании на фторидине получено 0,6414 г бензила, идентифицированного по температуре плавления (94–95°), хинокалиновым производным с т. пл. 122° и окислением перекисью водорода в щелочной среде до бензойной кислоты [19].

Общее количество бензила — 0,699 г, что составляет 93,9% от рассчитанного на звено. Метиловым спиртом вымывается 0,2655 г вещества, идентичного осажденному эфиром. Общее количество азотсодержащего вещества — 0,5755 г, количество азота в нем — 0,0543 г, что составляет 70,4% азота, содержащегося в проозонированном полишиффовом основании.

В опыте 2 1 г полимера озонировали при указанных выше условиях до поглощения 0,37 г озона (2,2 моля на звено). После удаления растворителя и обработки остатка эфиром получено 0,128 г светло-коричневого, очень неустойчивого на воздухе вещества. Из оставшейся смеси при хроматографировании на фторидине выделено 0,0572 г бензойной кислоты, 0,5519 г бензила и 0,4547 г азотсодержащего вещества, которое растворяли в метаноле и переосаждали эфиром. Общее количество бензила, выделенного в этом опыте, составляет 0,6011 г (80,8% от рассчитанного).

Анализ азотсодержащего вещества:

Найдено, %: С 42,37; 43,29; Н 6,09; 5,28; N 8,15; 8,54; Cl 9,78.

Окислительная обработка. Раствор 1 г полимера озонировали, как указано выше. Реакционную смесь доводили до комнатной температуры, кипятили 10 мин. и затем растворитель удаляли в вакууме. После добавления 9 мл пиридина, 30 мл 20%-ного раствора едкого натра и 30 мл 15%-ной перекиси водорода смесь кипятили с обратным холодильником в течение 20 мин. Пиридин удаляли с водяным паром и раствор подкисляли соляной кислотой. После охлаждения выделено 0,56 г бензойной кислоты.

Эфирной экстракцией кислого раствора получено 0,294 г смеси веществ, из которой при хроматографировании на фторидине получено 0,23 г бензойной кислоты. Общее количество бензойной кислоты — 0,79 г, что соответствует 0,6799 г бензила (91,3% от рассчитанного).

Озонование *n*-фенилендиамина. Раствор 0,2163 г ФДА в 100 мл хлороформа озонировали при -20° до поглощения 0,353 г озона (3,68 моля на 1 моль ФДА). В реакционном сосуде наряду с желтым раствором содержится вязкий продукт. Его переосаждали эфиром из раствора в метиловом спирте. Получено 0,287 г светло-коричневого вещества.

Найдено, %: С 35,81; 35,62; Н 5,04; 5,20; N 15,57; 16,04; Cl 18,41.

Из хлороформенного раствора получено 0,0843 г светло-желтого продукта, который не исследован.

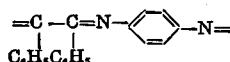
В другом опыте раствор 0,540 г ФДА в 100 мл этилацетата озонировали при тех же условиях до поглощения 1,542 г озона (6,41 моля на 1 моль ФДА). После удаления растворителя и обработки остатка эфиром получено 0,3714 г светлого продукта. Найдено, %: С 32,20; 31,75; Н 4,44; 4,73; N 16,29; 15,85.

Оба продукта растворимы в метиловом спирте и нерастворимы в других растворителях, разлагаются не плавясь, дают реакцию на нитрогруппу или азогруппу [16].

ИК-спектры продуктов сняты на спектрофотометре ИКС-14 с применением призмы из каменной соли. Образцы веществ были запрессованы в таблетки с КВг в вакуумной прессформе. Концентрация веществ в таблетках во всех случаях была одинаковой и составляла 4 мг на 2 г бромистого калия.

Выводы

В продуктах взаимодействия полилиффова основания с озоном определен бензил в количестве 93,9% от рассчитанного на звено, что указывает на то, что в исследуемом полимере имеются звенья.



Часть звена, имеющая группировку $=N-\text{C}_6\text{H}_4-N=$, обнаружена в виде неплавкого, нерастворимого вещества, содержащего 70,4% азота от рассчитанного.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
2 XI 1964

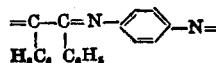
ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Wigrzsa, Przem. chem., 43, 473, 1964.
2. Б. Э. Давыдов, Б. А. Крендель, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьев, Высокомолек. соед., 5, 321, 1963.
3. Б. Э. Давыдов, Ю. А. Попов, Л. В. Прокофьев, Л. Д. Розенштейн, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1963, 759.
4. P. S. Bailey, Chem. Rews., 58, 925, 1958.
5. J. P. Wibaut, Chimia, 11, 324, 1957.
6. J. P. Wibaut, Proc. Koninkl. nederl. akad. wet. Afd. naturkunde, 71, 141, 1962.
7. C. R. Kinney, J. Amer. Chem. Soc., 51, 1592, 1929.
8. M. Milone, Gazz. Chim. Ital., 63, 329, 1933; Chem. Abstrs., 27, 5075, 1933.
9. E. J. Moriconi, F. A. Spano, J. Amer. Chem. Soc., 86, 38, 1964.
10. J. P. Wibaut, J. W. Voorn, Helv. chim. acta, 44, 1171, 1961.
11. A. H. Riebel, R. E. Erickson, C. J. Abshire, P. S. Bailey, J. Amer. Chem. Soc., 82, 1801, 1960.
12. A. E. Miller, J. Organ. Chem., 26, 2327, 1961.
13. G. A. Fleisher, E. C. Kendall, J. Organ. Chem., 16, 556, 1951.
14. R. E. Erickson, A. H. Riebel, A. M. Reader, P. S. Bailey, Liebigs Ann. Chem., 653, 129, 1962.
15. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд. иностр. лит., 1963.
16. Тр. Комис. по анализ. хим. АН СССР, 13, 418, 1963.
17. A. D. Delman, A. E. Ruff, B. B. Simms, A. R. Allison, Advances, Chem., 21, 1959, p. 176.
18. А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Т. Е. Павловская, Ж. общ. химии, 25, 1473, 1955.
19. А. К. Руженцева, А. А. Метцлер, Ж. анализ. химии, 5, 160, 1950.

OZONIZATION OF POLYSCHIFF BASES FROM BENZYL AND *p*-PHENYLENEDIAMINE *M. N. Shirokova, A. I. Yakubchik*

Summary

The chemical structure of polyschiff bases from benzyl and *p*-phenylenediamine have been investigated by means of ozonolysis. Benzyl has been identified in the ozonolysis products with a yield of 93.9% which may serve as proof of the presence in the polymer of the units



Some units with the grouping $=N-\text{C}_6\text{H}_4-N=$ have been revealed in a non-fusible insoluble substance containing 70.4% of the calculated nitrogen.