

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1966

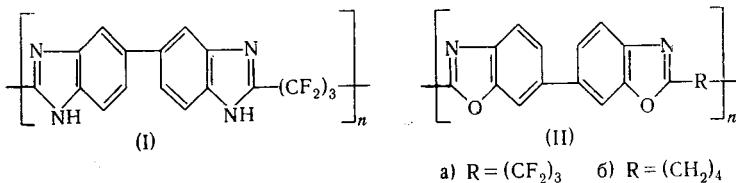
УДК 678.67

2,2'-ДИАЛКИЛ(АРИЛ)ЗАМЕЩЕННЫЕ 6,6'-ДИБЕНЗОКСАЗОЛЫ
И ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЫ *

*P. M. Гитина, Г. И. Браз, В. П. Базов,
А. Я. Якубович*

Проводившийся в нашей лаборатории синтез фторированных полибензимидазолов [1] привел к получению полимера (I) с низкой удельной вязкостью, составлявшей всего 0,06. Против ожидания оказалось, что этот полимер не термостоек и что в интервале 220—250° он отщепляет фтористый водород.

Полагая, что термическая неустойчивость полибензимидазола (I) обусловлена протекающими при повышенной температуре реакциями конденсации за счет подвижных атомов водорода иминогрупп пятичленных циклов и атомов фтора перфторуглеродных цепей, мы сочли целесообразным заменить иминогруппу на атом кислорода и таким образом исключить возможность отщепления фтористого водорода при нагревании этого полимера, а тем самым повысить его термостабильность. Подобное изменение структуры:



означало переход от фторированных полибензимидазолов к фторированным полибензоксазолам типа (IIa). Получение последних представляло интерес также в связи с тем, что сравнительно недавно описанные линейные алифатические полибензоксазолы (II) [2], где $R = (CH_2)_x$, обладают ценными свойствами; в частности, эти полибензоксазолы могут быть отлиты при ~ 300 — 400° в пленку, устойчивы к атмосферным влияниям, из них можно прядь волокно и т. д. Из сказанного ясно, что от полимеров типа (IIa) можно было ожидать интересного комплекса свойств.

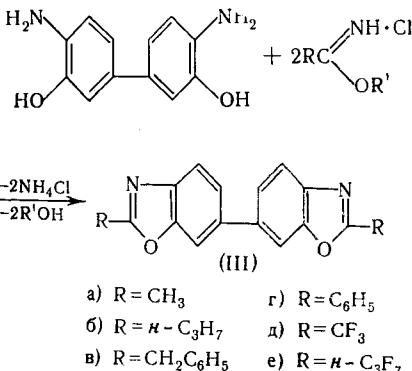
Для синтеза полимеров (II) мы воспользовались разработанным в нашей лаборатории методом получения 2-алкил(арил)замещенных бензоксазолов и α,ω -ди(бензоксазолил-2)алканов из иминоэфиров [3]. Этот способ, позволяющий получать 2-алкилбензоксазолы в мягких условиях, оказался пригодным и для синтеза 2,2'-диалкил-, 2,2'-диарил- и 2,2'-ди(перфторалкил)замещенных дубензоксазолов (III), которые можно рассматривать как структурный элемент полимеров типа (II):

* 2-е сообщение из серии «Синтез бензоксазолов из иминоэфиров».

2,2'-Диалкил(арил)замещенные 6,6'-дибензоксазолы

Соединение	Исходное вещество	Продолжительность реакции, часы	Выход, %	Т. пл., °C	Растворитель для кристаллизации	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %
						C	H	N		
(IIIa)	CH ₃ C(=HN·HCl)OC ₂ H ₅ *	1	86,7	170—171	Бензол : n-Гексан (2 : 5)	72,66	4,65	10,65	C ₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	72,71 4,57 10,60
(IIIб)	n-C ₈ H ₇ (=HN·HCl)OC ₂ H ₅ *	6	68,5	97—98	n-Гексан	75,07	6,27	8,77	C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₂	74,98 6,30 8,74
(IIIв)	C ₆ H ₅ CH ₂ C(=HN·HCl)OC ₂ H ₅ **	2	71,5	136—137						
(IIIг)	C ₆ H ₅ C(=HN·HCl)OC ₂ H ₅ **	4	65,9	245—246***	Бензол : n-Гексан (1 : 20)	80,76	4,99	6,76	C ₂₈ H ₂₀ N ₂ O ₂	80,74 4,84 6,72
(IIIд)	CF ₃ C(=HN)OCH ₃ [5]	6	44,6	126—127	Бензол : n-Гексан (3 : 2)	80,25	4,25	7,13	C ₂₆ H ₁₆ N ₂ O ₂	80,41 4,15 7,20
(IIIе)	n-C ₃ H ₇ C(=HN)OCH ₃ [5]	6	34,4	148—149	n-Гексан n-Гептан	51,68	1,99	7,63	C ₁₆ H ₁₀ F ₆ N ₂ O ₂ ****	51,64 1,62 7,53
						1,19	5,17	—	C ₂₀ H ₁₆ F ₁₄ N ₂ O ₂ ****	41,98 1,06
										4,90

* Очищен перекристаллизацией из петролейного эфира. ** Применяется для реакции без дополнительной очистки, непосредственно после получения из нитрипа. *** Литературные данные [8]. т. пл. 245,5—247°. **** Найдено, %: F 30,31; вычислено, %: F 46,47; в -чищено, %: F 46,48.



- a) R = CH₃ g) R = C₆H₅
 б) R = n-C₃H₇ д) R = CF₃
 в) R = CH₂C₆H₅ е) R = n-C₃F₇

Для получения соединений (IIIа) — (IIIг) 3,3'-диоксибензидин (DOB) [4] кипятят в пиридине с иминоэфиrom соответствующей карбоновой кислоты в виде хлоргидрата или свободного основания. Иminoэфиры перфторкарбоновых кислот, хлоргидраты которых неустойчивы [5], применяют для синтеза соединений (IIIд) и (IIIе) в виде свободных оснований. Выход дибензоксазолов (III) из хлоргидратов иминоэфиров составляет 66—86 % (таблица) и, как и при синтезе 2-алкил(арил)бензоксазолов [3], выше, чем выход из свободных оснований.

Поликонденсацию DOB с дихлоридратом диэтилового эфира бис-иминоадипиновой кислоты [6] проводили в N-метилпирролидоне при 190° в течение 7—8 час в токе аргона. Как оказалось, получаемый поли-2,2'-(тетраметилен)-6,6'-дибензоксазол (IIб) выделяется из раствора в самом начале реакции, и мы считали, что именно по этой причине полимер (IIб) имеет довольно низкую удельную вязкость, равную всего 0,1 (0,5 г в 100 мл м-крезола, 25°).

Однако проведенная в аналогичных условиях поликонденсация DOB с диметиловым эфиром бис-иминоперфторглутаровой кислоты [5] в N-метилпирролидоне, протекающая в гомогенном растворе, также приводит к низкомолекулярному поли-2,2'-(перфторглутамети-

Примечание при корректуре. В приведенной выше реакции вместо ·Cl следует читать ·HCl.

лен)-6,6'-дибензоксазолу (IIIa), удельная вязкость которого не превышает 0,07 (0,5 г в 100 мл *m*-крезола, 25°).

Строение полученных нами дубензоксазолов (III) подтверждено изучением их ИК-спектров*, содержащих полосы поглощения в областях 1615—1630 и 1560—1590 см⁻¹, характерные [7] для бензоксазольного цикла. В спектрах соединений (IIIa)—(IIIe) имеется полоса около 820 см⁻¹, по-видимому, обусловленная внеплоскостными деформационными колебаниями ароматических С—Н-связей, как это имеет место у 1,2,4-замещенных бензолов. В ИК-спектре полимера (IIIb) ясно видны полосы 1615 и 1575 см⁻¹, а также полосы 1250 и 1020 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям группы =C—O—C= бензоксазольного цикла [8], и полоса 820 см⁻¹. ИК-спектр полимера (IIIa) содержит те же полосы поглощения, хотя и несколько сдвинутые, а именно: 1625, 1590, 1285, 1035, и 820 см⁻¹ и полосы 1155 и 1185 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями C—F-связей.

Таким образом, что описываемому нами методу удается получить как нефторированные, так и фторированные полибензоксазолы, но эти полимеры имеют низкий молекулярный вес. Термостойкость полученных полимеров исследуется.

Экспериментальная часть

Применявшийся для синтеза ДОБ имел т. пл. 292—293° (разл.)

2,2'-диметил-6,6'-дибензоксазол (IIIa). а. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и газоподводящей трубкой, через которую пропускают аргон или очищенный от кислорода азот, помещают 1,35 г ДОБ 12 мл предварительно освобожденного от кислорода сухого пиридина, нагревают до растворения и добавляют 1,55 г хлоргидрата этилового эфира иминоуксусной кислоты (т. пл. 106—107° разл., капилляр опущен при 100°), кипятят в токе инертного газа при перемешивании 1 час, затем упаривают досуха в вакууме, остаток обрабатывают 5%-ным едким кали, промывают водой и высушивают. Выход 86,7%, т. пл. 168—169°. После кристаллизации из смеси бензола с гептаном (2:5) температура плавления повышается до 170—171°. Соединение (IIIa) хорошо растворимо в спирте, хлороформе, ацетоне и бензоле. Аналогичным образом синтезируют соединения (IIIb)—(IIIg). Константы и данные элементарного анализа этих соединений приведены в таблице.

б. 1,35 г ДОБ 1,09 г этилового эфира иминоуксусной кислоты (т. кип. 42—43° / 125 мм, n_D^{20} 1,4045) в 13 мл пиридина нагревают при 100° в течение 6 час. Выход дибензоксазола (IIIa) 0,74 г (44,8% от теоретич.).

в. К раствору 0,87 г этилового эфира иминоуксусной кислоты в 16 мл метанола добавляют 1,45 г дихлоргидрата ДОБ.

Реакционную смесь кипятят 1 час при перемешивании, упаривают досуха и после обычной обработки получают 0,97 г (73% от теоретич.) соединения (IIIa).

2,2'-Ди-(п-фторметил)-6,6'-дибензоксазол (IIId). 0,65 г ДОБ, 0,76 г метилового эфира иминоперфторуксусной кислоты (т. кип. 39—40° / 744 мм, n_D^{15} 1,3210) [5] в 8 мл сухого, предварительно освобожденного от кислорода пиридина нагревают при 100° в атмосфере аргона в стальном качающемся автоклаве емкостью 25 мл в течение 6 час. После обычной обработки получают 0,50 г (44,6% от теоретич.) дибензоксазола (IIId), т. пл. 123—124°. После перекристаллизации из гексана температура плавления повышается до 126—127°. Таким же образом получают соединение (IIIe) (таблица).

Поли-2,2'-(тетраметилен)-6,6'-дибензоксазол (IIId). К раствору 0,675 г ДОБ в 5 мл предварительно освобожденного от кислорода N-метилцирролидона (т. кип. 200,5—201° / 749 мм, n_D^{25} 1,4660) добавляют 0,853 г дихлоргидрата диэтилового эфира бис-иминоадишиновой кислоты (т. пл. 134—135° (разл.)) [6], очищенного переосаждением абсолютным эфиром из ледяной уксусной кислоты, нагревают при перемешивании в токе аргона 1 час при 140°, повышают температуру за 2 часа до 190—195° и нагревают при этой температуре 8 час. К реакционной смеси добавляют 50 мл метанола, отфильтровывают осадок и высушивают при 120°/0,01 мм. Получают 0,768 г (84,1% от теоретич.) желтовато-серого порошкообразного вещества, которое переосаждают из *m*-крезола эфиром. $\eta_{UD} = 0,40$ (0,5 г вещества в 100 мл *m*-крезола, 25°).

* ИК-спектры записаны на спектрометре UR-10; образцы — в виде таблеток с KBr.

Для анализа вещество очищают экстракцией диметилформамидом, затем эфиrom и высушивают.

Найдено, % : С 71,87; 71,67; Н 5,19,5,08; N 8,68,8,73
 $(C_{18}H_{14}N_2O_2)_n$ Вычислено, % : С 74,48; Н 4,86; N 9,64.

Поли-2,2'--(перфтортриметилен)-6,6'-дибензоксазол (II а). К раствору 0,273 г ДОБ в 4 мл N-метилпирролидона добавляют 0,337 г перегнанного диметилового эфира бис-иминоперфторглутаровой кислоты (т. кип. 40—40,5° / 1,5 мм, n_{D}^{20} 1,3960) [5], нагревают при перемешивании в токе аргона 2 часа при 100°, повышают температуру за 2 часа до 190° и нагревают при этой температуре 7 час. Полученный темный раствор выливают в воду, осадок отфильтровывают, высушивают при 120° / 0,01 мм и получают 0,31 г (62,5% от теоретич.) темно-коричневого порошка. η_{UD} 0,07 (0,5 г вещества в 100 мл м-крезола, 25°).

Найдено, % : С 56,63; Н 1,89; N 7,12; F 26,42.
 $(C_{17}H_6F_6N_2O_2)_n$ Вычислено, % : С 53,14; Н 1,57; N 7,29; F 29,67.

Выводы

1. Разработан метод получения из эфиров иминокарбоновых кислот 2,2'-диалкил-, 2,2'-ди-(перфторалкил)- и 2,2'-диарилзамещенных 6,6'-дибензоксазолов.

2. Тем же методом удается получить нефтотирированные и фторированные полибензоксазолы, обладающие невысоким молекулярным весом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Якубович, Г. Г. Розанцев, Г. И. Браз, В. П. Базов, Высокомолек. соед., 6, 838, 1964.
2. Англ. пат. 811758, 1959; Chem. Abstrs., 53, 14582, 1959.
3. Г. И. Браз, Г. В. Мясникова, А. Я. Якубович, В. П. Базов, И. Е. Карапаш, А. Н. Праведников, Химия петроциклических соединений, 1965, № 1, 147.
4. Герм. пат. 727869, 1942; Chem. Abstrs., 37, 6675, 1943.
5. Е. Л. Зайдева, Г. И. Браз, А. Я. Якубович, В. П. Базов, Р. М. Гитина, Л. Г. Петрова, И. М. Филатова, ЖВХО им. Менделеева, 8, 353, 1963; А. Я. Якубович, Е. Л. Зайдева, Р. М. Гитина, В. П. Базов, И. М. Филатова, Г. И. Браз, Ж. общей химии, 36, 882, 1966.
6. Е. Л. Зайдева, А. Я. Якубович, Г. И. Браз, В. П. Базов, Ж. общей химии, 34, 3709, 1964.
7. R. Bassignana, C. Cogrossi, M. Gandino, Spectrochim. acta, 19, 1885, 1963.
8. Y. Imai, J. Taoka, K. Uno, Y. Iwakura, Makromolek. Chem., 83, 167, 1965.

2,2'-DIALKYL (ARYL) SUBSTITUTED 6,6'-DIBENZOXAZOLES AND POLYBENZOXAZOLES

R. M. Gitina, G. I. Braz, V. P. Bazov, A. Ya. Yakubovich

Summary

It was developed the method of preparation of 2,2'-dialkyl-2,2'-diperfluoroalkyl-2,2'-diarylsubstituted 6,6'-dibenzoxazoles from esters of iminocarboxylic acids and 3,3'-dioxybenzidine. By polycondensation of 3,3'-dioxybenzidine with dichlorohydrate of diethyl ester of bis-imino adipic acid and dimethyl ester of bis-iminoperfluoroglutamic acid in N-methylpyrrolidone solutions at 190–195°C it were obtained corresponding polybenzoxazoles of low molecular weight.