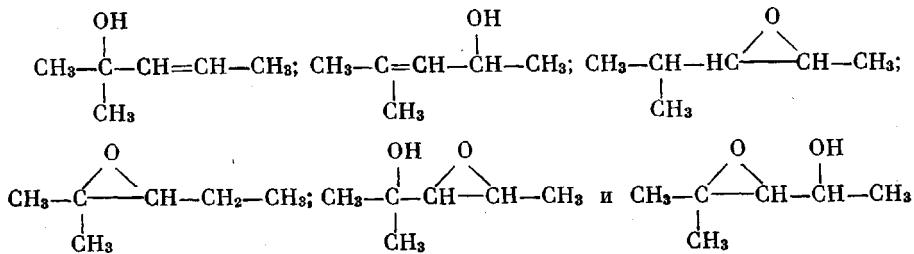


Показано также [6], что при низкотемпературном окислении 2-метилпентена-2 наряду с вторичной и третичной гидроперекисями изогексена образуется некоторое количество спиртов, окисей и эпоксиспиртов следующей структуры:



Идентичность структуры 2-метилпентена-2 и молекулы НК позволяет предполагать, что такие же кислородсодержащие продукты образуются и при окислении последнего.

### Экспериментальная часть

Измерение химических сдвигов проводили на спектрометре ядерного магнитного резонанса JNM-3H-60 (Япония, фирма JEOL) при рабочей частоте 60 МГц.

Гидроперекись 2-метилпентена-2 была получена окислением молекулярным кислородом 2-метилпентена-2 по методике [7].

### Выводы

Методом ПМР исследована гидроперекись 2-метилпентена-2, имеющего структуру, идентичную элементарному звену натурального каучука (НК), и доказано образование двух гидроперекисей — вторичной и третичной. Полученные данные подтверждают схему окисления НК через образование третичной перекиси.

Научно-исследовательский  
институт мономеров для  
синтетического каучука  
Ярославский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
8 VI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. M. Bevilacqua, Rubber Chem. and Technol., 30, 667, 1957.
2. E. M. Bevilacqua, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5071, 1959.
3. E. M. Bevilacqua, Rubber Age, 80, 271, 1956.
4. J. L. Bolland, H. J. Hughes, J. Chem. Soc., 1949, 492.
5. Химические реакции полимеров, под редакцией Е. Феттеса, т. 2, изд-во «Мир», 1967, стр. 463.
6. О. П. Яблонский, Диссертация, 1970.
7. Г. Д. Мантуков, М. И. Фарберов, С. И. Крюков, Ученые записки Ярославского технологич. ин-та, 6, 31, 1960.

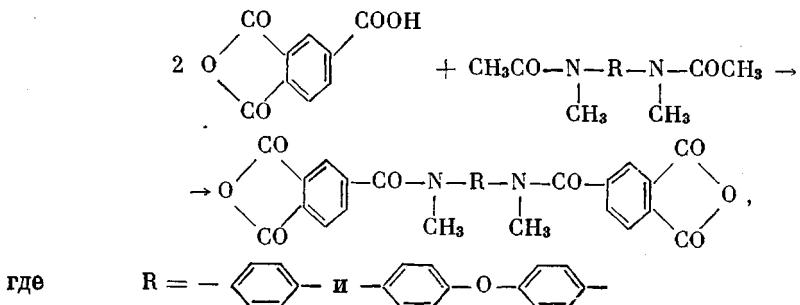
УДК 541.64:542.952/.954

### СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИ-*N*-МЕТИЛАМИДОИМИДОВ

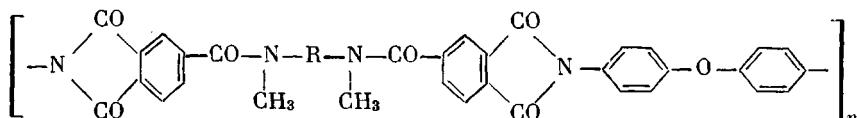
*H. A. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина,  
А. Мирзаев*

Продолжая исследования по синтезу полиэфир- и полиамидиомидов [1, 2] представлялось интересным получить полиамидиомиды, содержащие *N*-метиламидные группы в ангидридной компоненте. С этой целью взаимодействием тримеллитового ангидрида с диацетатами ароматических *N*-диметилдиаминов были синтезированы диангидриды ароматических

тетракарбоновых кислот, содержащих N-метиламидные группы между бензольными кольцами



Взаимодействием этих диангидридов с 4,4'-диаминодифениловым эфиром получены ароматические поли-*N*-метиламиноимиды (ПМАИ) следующего строения:



Синтез полимеров осуществляли двухстадийным методом поликонденсации, обычно применяемым для синтеза полиимидов [3]. Полученные на первой стадии полиамидокислоты имели характеристические вязкости

## Термическая устойчивость поли-*N*-метиламидоимидов

R в ПМАИ	Температура начала дест- рукции, °C	Потери в весе (%) при		
		300°	400°	500°
<chem>-c1ccc(cc1)-</chem>	330	0	2	23
<chem>-c1ccc(cc1)-O-c2ccc(cc2)-</chem>	340	0	3	25

$[\eta] \approx 0,1 \text{ дL/g}$  и образовывали хрупкие пленки. Поли-N-метиламидоимиды были получены термической имидизацией полiamидокислот. Изучение термической устойчивости поли-N-метиламидоимидов проводили методом термогравиметрии на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Полученные данные приведены в таблице.

## Экспериментальная часть

Синтез диангидрида *n*-фенилен-бис-*N*-метилтритрамелитамида. *N*, *N'*-Ди-*n*-толуолсульфон-*n*-фенилендиамин получали обработкой *n*-фенилендиамина толуолсульфохлоридом в щелочном растворе [4]. Полученное вещество после перекристаллизации из спирта имело т. пл. 266°.

*N,N'-Ди-*n*-толуолсульфон-, N'-диметил-*n*-фенилендиамин* получали из *ди-n*-толуолсульфон-*n*-фенилендиамина и диметилсульфата в водно-акetonовом растворе в присутствии щелочи [4]. После перекристаллизации из спирта продукт имел т. пл. 216°.

*N*, *N'*-диметил-*n*-фенилендиамины получали при гидролизе *N*, *N'*-ди-*n*-толуолсульфон-*N*, *N'*-диметил-*n*-фенилендиамина нагреванием с концентрированной серной кислотой [4]. Полученный *N*, *N'*-диметил-*n*-фенилендиамин после перегонки в вакууме при 149—150°/17 мм и перекристаллизации из петролейного фильтра имел т. пл. 53°.

Диацетил- $N,N'$ -диметил- $n$ -фенилendiамины получали ацетилированием  $N,N'$ -диметил- $n$ -фенилendiамина уксусным ангидридом в пиридине. После перекристаллизации из бензола  $N,N'$ -диметил- $n$ -фенилendiамин имел т. пл. 197–198°.

**Диангидрид *n*-фенилен-бис-N-метилтремеллитамида.** Равномолярную смесь тримеллитового ангидрида и N,N'-диацетил-N,N'-диметил-*n*-фенилendiамина (по 0,012 моля) нагревали в растворе в  $\alpha$ -бромнафталине (15 мл) при 275—278° в течение 4—5 час. до прекращения выделения уксусной кислоты. После осаждения реакционной смеси петролейным эфиром выделенный диангидрид перекристаллизовывали из уксусного ангидрида. Очищенный диангидрид имеет т. пл. 330—332°. Найдено, %: С 64,24; 64,49; Н 3,96; 3,79; N 5,72; 5,63. Вычислено, %: С 64,46; Н 3,30; N 5,78.

**Синтез диангидрида *n*-дифениленоксид-бис-N-метилтремеллитамида.** N,N'-Ди-*n*-толуолсульфон-4,4'-диаминодифенилоксид получали обработкой 4,4'-диаминодифенилоксида толуолсульфохлоридом в щелочном растворе. Полученное соединение после перекристаллизации из спирта имело т. пл. 148—149°.

N,N'-Ди-*n*-толуолсульфон-4,4'-диаминодифенилоксид получали обработкой N,N'-ди-*n*-толуолсульфо-4,4'-диаминодифенилоксида диметилсульфатом в водно-акетоновом растворе в присутствии щелочи. После перекристаллизации из спирта продукт имел т. пл. 152—154°. Найдено, %: N 5,13; 5,28; вычислено, %: N 5,22.

N,N'-Диметил-4,4'-диаминодифенилоксид [5]. Смесь 10,72 г N,N'-ди-*n*-толуолсульфон-N,N'-диметил-4,4'-диаминодифенилоксида и 8,16 г безводного хлористого цинка нагревали со смесью 80 мл уксусной кислоты и 28 мл конц. HCl. После охлаждения реакционную смесь разбавляли водой и нейтрализовали 30%-ным NaOH. Выпавший осадок фильтровали, промывали водой. Получен продукт с т. пл. 77—78°.

N,N'-диацетил-N,N'-диметил-4,4'-диаминодифениловый эфир получали ацетилированием соответствующего диамина уксусным ангидридом в растворе в пиридине. После перекристаллизации диацетильное соединение имеет т. пл. 123—125°. Найдено, %: С 69,35; 69,31; Н 6,75; 6,82; N 8,75; 8,71. Вычислено, %: С 69,25; Н 6,41; N 8,97.

**Диангидрид *n*-дифениленоксид-бис-N-метилтремеллитамида** получали методом, аналогичным синтезу диангидрида *n*-фенилен-бис-N-метилтремеллитамида. Полученный диангидрид очищали переосаждением петролейным эфиром из раствора в бензole; т. пл. 205—207°. Найдено, %: С 67,11; 67,05; Н 3,81; 3,95; N 5,20; 5,22. Вычислено, %: С 66,66; Н 3,50; N 4,86.

Полимеры получали двухстадийным методом поликонденсации. Характеристические вязкости полiamидокислот измеряли в растворе в диметилформамиде. Термическую стабильность полiamидоимидов определяли методом термогравиметрии при скорости подъема температуры 5 град/мин.

## Выводы

Синтезированы поли-N-метиламидоимиды на основе диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот, содержащих в молекуле N-метиламидные группы. Полимеры стабильны на воздухе до 330°.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11 VI 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адррова, М. М. Котон, И. Н. Бенина. Высокомолек соед., Б10, 137, 1968.
2. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Т. А. Маричева, Высокомолек. соед., Б11, 507, 1969.
3. Н. А. Адррова, М. М. Котон, Е. М. Москвина, Докл. АН СССР, 165, 1069, 1965.
4. R. Willstätter, A. Pfaenpniestiel, Ber., 38, 2248, 1905.
5. D. Kallmann, G. Hofbauer, Liebigs Ann. Chem., 581, 182, 1953.