

УДК 541.64:542.954:547 (553.1+463)

**К ХИМИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ
ДИХЛОРАНГИДРИДОВ КИСЛОТ
С ДИАМИНАМИ В АМИДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Н. Н. Военесенская, Г. И. Браз, А. Я. Якубович

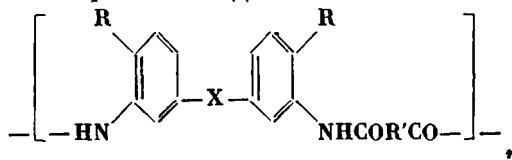
В ходе систематического изучения зависимости между строением полибензоксазолов и их свойствами был синтезирован ряд полиоксиамидов — промежуточных продуктов в двухстадийном синтезе полибензоксазолов [1—5]. При этом было обнаружено, что полиоксиамиды, полученные в описанных ранее условиях [2], (как правило, в среде ДМАА *) из о-оксиаминов, содержащих между бензольными ядрами «шарнирные» вставки, находящиеся в *мета*-положении к аминогруппе, в отличие от полиоксиамидов из 3,3'-диоксибензидина, имели низкую вязкость (табл. 1), вследствие чего из них в большинстве случаев не удавалось получить прочные пленки. Это обстоятельство послужило толчком к более подробному изучению синтеза полиоксиамидов методом низкотемпературной поликонденсации в амидных растворителях и к исследованию побочных реакций, сопровождающих этот процесс.

Известно, что незамещенные амиды карбоновых кислот при нагревании ацилируют ароматические амины с почти количественным выходом; реакция сопровождается выделением аммиака [6]. Основываясь на этом можно было полагать, что ДМАА также способен ацилировать ароматические амины. И действительно, при нагревании раствора 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона в ДМАА (1:10; 100°, 2 часа), как показало газохроматографическое определение, выделяется 87,5% от максимально возможного количества диметиламина. При ~25° количество образовавшегося диметиламина через 15 мин. после приготовления раствора составляет 1,8%, через 40 мин.— 15,2% и через 6 час.— 18,6% от теоретич. Хотя из прогретого раствора 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона в ДМАА продукты переацилирования не удалось выделить в чистом виде, при хроматографировании остатка после удаления ДМАА в тонком слое незакрепленной водной кремневой кислоты обнаружен N, N'-диацетил-4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфон, идентифицированный по его R_f. Аналогично 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфону, но медленнее его реагируют с ДМАА при ~25° другие испытанные нами ароматические диамины. Так, в растворах бензидина, 3,3'-диоксибензидина и 2,2-бис-(4-окси-3-аминофенил)пропана в ДМАА (1:10) после двухчасовой выдержки обнаружен как и выше диметиламин, выход которого соответственно составил 1,9, 2,15 и 5,4% от теоретич.

Но если ДМАА способен ацилировать аминогруппу мономеров, то такая реакция должна иметь место и на более поздних стадиях поликонденсации — с концевой аминогруппой образующихся олигомеров. Это соображение было подтверждено экспериментально.

* Примененным в этой работе амидным растворителям даны следующие обозначения: диметилацетамид — ДМАА, диметилформамид — ДМФА, N-метилпирролидон — МП, тетраметилмочевина — ТММ, тетраметиленсульфон — ТМС.

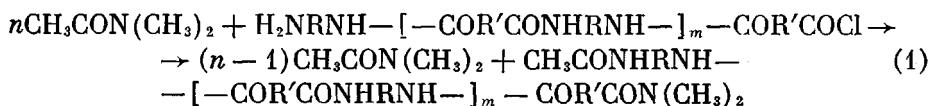
Таблица 1

Полиамиды, синтезированные в ДМАА и в МП и значение их $\eta_{уд}$ 

Обозначение	X	R	R'	Растворитель при поликонденсации	$\eta_{уд}^*$
I	SO ₂	OH	<i>n</i> -C ₆ H ₄	ДМАА МП	0,30 ** 0,50
II	SO ₂	OH	<i>p</i> -C ₆ H ₄		0,23 ** 0,58
III	SO ₂ C(CH ₃) ₂	OCH ₃	<i>n</i> -C ₆ H ₄	ДМАА »	0,22 0,17 **
IV		OH	<i>n</i> -C ₆ H ₄		0,22 0,22
V	O	OH	<i>n</i> -C ₆ H ₄	ДМАА МП	0,20 ** 0,33
VI	SO ₂	H	<i>n</i> -C ₆ H ₄		0,67 0,45
VII	Поли-[3,3'-диметокси-(4,4'-изофталамидо)-дифенилсульфон]			ДМАА »	0,43
VIII	Поли-[4,4'-(изофталамидо)дифенил]				1,2
IX	Поли-[3,3'-диокси-(4,4'-изофталамидо)ди- фенил]				

* 0,5 г вещества в 100 мл конц. H₂SO₄, 25°.** Для этого полимера здесь и далее определена $\eta_{уд}$ раствора 0,5 г вещества в 100 мл ДМФА, содержащего 5 г LiCl, 25°, после предварительного прогревания при 100°, 30 мин. [9].

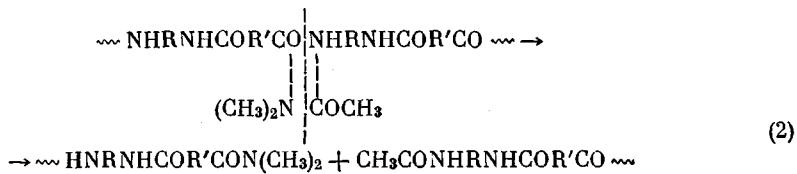
Конденсацией в ТМС изофталилхлорида с 3,3'-диаминодифенилсульфоном, взятым с избытком в 20,6%, получен [7] олигомер с концевыми аминогруппами (олигомерный диамин, $\eta_{уд}$ 0,15), который после извлечения непрореагированного диаминодифенилсульфона растворяли в ДМАА и хроматографически определяли количество выделившегося диметиламина. Оказалось, что через 35—40 мин. количество последнего составляет ~ 11% от максимально возможного. Ацилирование концевой аминогруппы действием ДМАА, приводящее к обрыву полимерной цепи, порождает еще одну обрывную реакцию: в реальных условиях, в которых протекает поликонденсация диамина с дихлорангидридом в ДМАА, образующийся диметиламин вступает в реакцию с хлорангидридными группами или с концевыми хлорангидридными группами, так что для предельного случая эти реакции можно изобразить следующей схемой:



Дальнейшее исследование, проводившееся преимущественно на примере особенно интересовавшего нас поли-[4,4'-диокси-3,3'-(изофталамидо)-дифенилсульфона] (I), показало, что при стоянии его ~ 8%-ных растворов в амидных растворителях в течение 30 дней $\eta_{уд}$ этого полимера падает: в ДМАА — на ~ 50%, в ДМФА — на 25—27%, в МП — на ~ 15%. Мы следили также за изменением $\eta_{уд}$ полимера I при хранении его 0,5%-ных растворов в пазванных растворителях непосредственно в вискозиметре и установили, что вязкость растворов полимера I в ДМФА и в МП в течение первых нескольких дней изменяется мало. Напротив, в ДМАА резкое падение $\eta_{уд}$ отмечается именно в течение первых 7—8 дней, после

чего оно сильно замедляется. Чем выше вязкость контролируемого полимера, тем больше ее относительное изменение.

Казалось весьма вероятным, что падение вязкости раствора полимера в DMAA и в DMFA происходит за счет деструкции в результате переамидирования по амидным связям по схеме



Для проверки сделанного предположения, из полиоксиамида I, синтезированного в МП [8], был получен 8%-ный раствор в DMAA, прогрет без доступа воздуха (45° , 2 часа), затем полиоксиамид был выделен из раствора и после промывки и сушки до постоянного веса прокипячен с 30%-ным раствором KOH. При этом отщепился диметиламин, идентифицированный по температуре плавления пикрата и температуре плавления его смешанной пробы, а также при помощи газохроматографического анализа. Количественное определение диметиламина, поглощенного 0,1 н. раствором HCl, показало, что образец полиоксиамида I, обработанный DMAA как указано выше, отщепил 23,4 мол. % диметиламина на элементарное звено полимера. Установлено также, что полиоксиамид I, выделенный сейчас же после окончания реакции 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с изофталилхлоридом в DMAA, длившейся 2 часа [2, 9], уже содержит диметиламидные группы и при кипячении с концентрированным раствором KOH отщепляет 10,6 мол. % диметиламина на звено. Проведенные опыты доказывают, что полиоксиамид I вступает с DMAA в реакцию переамидирования, что влечет за собой не только деструкцию, но и обрыв цепи полииамида, ибо в результате переамидирования образуются олигомеры, уже не способные участвовать в поликонденсации.

Обращает на себя внимание различная степень деструкции полиоксиамида I под влиянием DMFA, DMAA и MP ($pK_a = 0,70; 0,10; 0,20$ соответственно [8]). Если деструкция, вызываемая MP, как можно полагать, связана с размыканием его цикла, что энергетически невыгодно и вследствие этого протекает медленнее, чем под влиянием DMAA и DMFA,— то довольно большое различие в деструктирующем действии двух последних растворителей остается пока не вполне ясным.

В дальнейшем мы попытались установить, в какой мере деструктируются под влиянием DMAA и MP другие полииамиды (табл. 2). При этом оказалось, что в DMAA деструктируются все полииамиды, содержащие в исходном диамине наряду с шарнирной группой или атомом гидроксильную или аллоксильную группы в *пара*-положении к шарнирному мостику; деструкция под влиянием MP выражена значительно слабее или вовсе не наблюдается. Перестановка окси-(аллокси)-группы в *мета*-положение, а аминогруппы исходного амина — в *пара*-положение к шарнирному мостику, равно как и удаление окси-группы из молекулы и замена шарнирного мостика на C—C-связь предотвращают деструкцию под влиянием опробованных нами растворителей. Следует оговориться, что приведенные в табл. 2 цифры падения вязкости в процентах после прогревания при 100° не следует рассматривать как абсолютные. Они служат лишь для иллюстрации того факта, что степень деструкции полииамида под влиянием амидного растворителя (в данном случае DMAA) определяется строением полииамида.

Деструктивные реакции, вызываемые DMAA при получении полиоксиамида I, не исчерпываются ацилированием и переамидированием.

После нагревания $\sim 4\%$ -ного раствора полиоксиамида I в инертном растворителе, в качестве которого мы использовали TMC, с изофталилхло-

Таблица 2

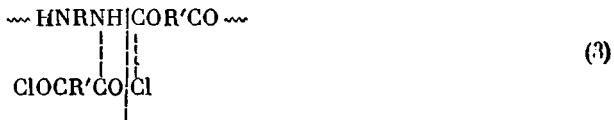
Изменение η_{ud} 0,5%-ных растворов полиамидов в амидных растворителях после выдержки при 45 и 100° (2 часа)

Поли-амид	η_{ud} раствора *						Падение значений η_{ud} после прогревания в ДМАА при 100°, %	
	в МП		в ДМАА		началь-ная	после прогревания при 45°		
	началь-ная	после прогревания при 100°	началь-ная	после прогревания при 100°				
I	0,35	0,35	0,27	0,35	—	0,13	63	
III	0,12	0,12	0,12	0,11	0,10	0,01	92	
VII	—	—	—	0,25	0,25	0,25	—	
IV	0,22	0,22	0,21	0,17	0,16	0,11	35	
VI	—	—	—	0,67	0,67	0,67	—	
				0,42	0,42	0,42	—	
IX	—	—	—	1,2**	1,2	1,18	—	
V	—	—	—	0,57	0,45	0,13	77	
				0,26	0,26	0,13	50	
VIII	—	—	—	0,43**	—	0,43	—	

* Все определения до и после прогревания проводили последовательно в одном и том же вискосизиметре и с одним и тем же раствором данного полимера.

** Вязкость определена в ДМАА с добавкой 5% LiCl от веса растворителя для достижения полного растворения полимера.

ридом (1 моль на звено полимера, 45°, 2 часа) η_{ud} полимера не меняется или практически не меняется, и выделенный из раствора полиоксиамид, отмытый абсолютным бензолом от изофталилхлорида, не содержит хлора. Это означает, что изофталилхлорид в указанных условиях не реагирует с полиоксиамидом I. Стоит однако к раствору полиоксиамида в ТМС прибавить МП, ДМАА или пиридин из расчета 2 моля на 1 моль изофталилхлорида и выдержать эти растворы 2 часа при 45° или при ~25°, как η_{ud} полиоксиамида во всех трех случаях резко падает (табл. 3), а выделенный из раствора полимер содержит хлор. Чем больше падает значение η_{ud} , тем больше процент хлора, приобретенного полиоксиамидом. Уменьшение количества изофталилхлорида до 0,1 моля на звено полимера и соответствующее уменьшение количества амидного растворителя или пиридина не изменяет результатов. Так как сам по себе МП в указанных условиях не вызывает деструкции полиоксиамида I, становится очевидным, что в данных условиях МП катализирует деструкцию этого полимера, происходящую в результате переацилирования по схеме



Таким же образом катализируют переацилирование ДМАА и особенно сильно пиридин (табл. 3), часто применяемый в органическом синтезе в качестве катализатора реакции ацилирования. В отличие от рассмотренного выше переамидирования действием ДМАА, переацилирование приводит только к деструкции полимера, но не к обрыву цепи, так как образующиеся олигомеры имеют реакционноспособные концевые хлорангидридные группы.

Совершенно очевидно, что такую же фрагментацию полимера, как изофталилхлорид, может вызвать и олигомер с концевыми хлорангидридными группами (олигомерный дихлорангидрид). И действительно, при действии такого дихлорангидрида ($\eta_{ud} = 0,08$), полученного [7] из изофталилхлорида (20%-ный избыток) и 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона в ТМС с акцептором МП, на раствор полиоксиамида I ($\eta_{ud} = 0,45$) в ТМС

Таблица 3

Деструкция полиамидов под действием изофталилхлорида в присутствии амидных растворителей или пиридина

(Мольное соотношение изофталилхлорид : амидный растворитель (пиридин) : элементарное звено полимера 1 : 2 : 1; $\sim 25^\circ$, 2 часа; опыты проведены с 4%-ными растворами полимеров в ТМС (полимер I) или в смеси циклогексанон : ТМС (1 : 3) (полимеры IV—VII))

Полиамид	$\eta_{уд}$ начальная	$\eta_{уд}$ после обработки			
		<i>m</i> -C ₆ H ₄ (COCl) ₂	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (COCl) ₂ и МП	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (COCl) ₂ и ДМАА	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (COCl) ₂ и пиридином
I	0,38	0,38	0,20—0,22	0,08—0,13	0,045—0,055
	0,53	0,52 ^a	0,20 ^b	0,10 ^b	0,055 ^c
	1,0	0,98	—	—	0,15
II	0,58	—	0,19 ^d	—	—
IV	0,31	0,31	0,32	0,28	—
V	0,41	0,40	0,38	0,22	0,32
VI	0,67	0,66	0,67	0,58	0,52
VII	0,26	0,26	0,26	—	—

Содержание хлора в полимере, %: ^a — 0; ^b — 1,16; ^c — 1,3; ^d — 2,25; Д — 8%-ный раствор полимера II в МП прогрет 2 часа при 45° с 1 молем *n*-C₆H₄(COCl)₂ на звено; после прогревания раствора в тех же условиях без добавления *n*-C₆H₄(COCl)₂ первоначальное значение $\eta_{уд}$ не изменяется.

Таблица 4

Зависимость значений $\eta_{уд}$ полиоксиамида I при синтезе его в ТМС от характера акцепторов HCl и от времени их введения

(Суммарная концентрация реагентов 1 моль/л, выход полиоксиамида почти количественный)

Акцептор HCl	Значения $\eta_{уд}$		
	акцептор введен до прибавления <i>m</i> -C ₆ H ₄ (COCl) ₂	акцептор введен через 45 мин. после начала поликонденсации	
		A *	B *
Без акцептора	—	0,30	—
C ₆ H ₆ , 90%-ный	—	0,35—0,37	—
ДММА	0,37	0,75	0,75
ТММ	0,50	0,60	0,80
МП	0,52	0,82	1,10
Пиридин **	0,27	0,14	0,07
Триэтиламин **	0,10	—	0,08
4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилсульфон ***	0,12	0,12	—

* А — 2—4 моля акцептора на 1 моль *m*-C₆H₄(COCl)₂; Б — 2 моля, В — 4 моля.

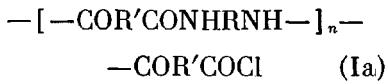
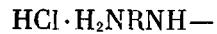
** Выход полиоксиамида 93%.

*** Выход 73%.

при $\sim 25^\circ$ (2 часа) в присутствии МП $\eta_{уд}$ полимера I понижается до 0,15, а в присутствии пиридина — до 0,08—0,10.

Переацилирование соединениями, содержащими хлорангидридные группы, наблюдается не только у полиоксиамида I, но и у других полиамидов (табл. 3), причем склонность полиамидов к этой реакции неодинакова и определяется строением полиамида. Однако зависимость способности полиамидов к переацилированию иная, чем в случае переамидирования (см. выше). Так, полиамид VI, не содержащий гидроксильных групп, заметно деструктируется изофталилхлоридом в присутствии ДМАА и, особенно, пиридина, тогда как полиоксиамид IV в тех же условиях изменяется очень мало.

Во избежание описанных выше побочных реакций, связанных с применением амидных растворителей, мы стали проводить поликонденсацию 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона с изофталилхлоридом как описано ранее [2, 3], но не в DMAA, а в TMC. При $\sim 25^\circ$ и суммарной концентрации исходных 1 моль/л, после окончания взаимодействия дихлоргидрида с диоксидами амином, т. е. через 45–60 мин. от начала реакции, образуется с выходом $\sim 99\%$ полиоксиамид (Ia), имеющий значение $\eta_{ud} = 0,29$ –0,30, почти такое же, как при синтезе в DMAA. Невысокая вязкость получаемого этим путем полиоксиамида Ia объясняется тем, что концевые аминогруппы полимера в результате образования соляно-кислой соли блокированы выделяющимся при реакции HCl. Так как содержащийся в реакционном растворе свободный HCl



препятствует диссоциации этой соли, мы попытались удалить его продувкой инертным газом в вакууме. Однако этим путем по данным анализа удавалось удалить только $\sim 50\%$ образующегося при реакции HCl, и значение η_{ud} полимера Ia повышалось всего до 0,37–0,40. Поэтому для связывания HCl в реакционный раствор после окончания первой стадии реакции, т. е. через 45 мин. от начала поликонденсации, стали вводить акцепторы, не образующие воды при нейтрализации HCl. Применение с этой целью неорганических реагентов: альгамы Na, Li-песка, CaH₂, а также C₆H₅Li не дало хороших результатов и в лучшем случае (прибавлением гидрида лития) η_{ud} полимера I удалось поднять до 0,6. Лишь нейтрали-

Таблица 5

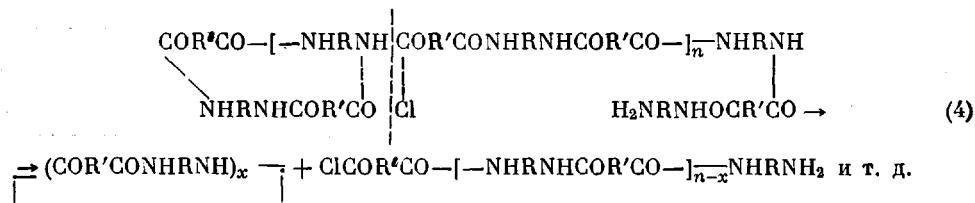
Поли-амид	Растворитель	Акцептор HCl (4 моль на 1 моль дихлор- гидрида)	η_{ud}	Найдено, %				Брутто-формула элементарного звена	Вычислено, %			
				C	H	N	S		C	H	N	S
				0,30	4,04	—	6,91	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ S	58,53	3,49	—	7,81
I	DMAA	—	0,50	57,46	3,81	—	8,08	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₆ S	58,53	3,49	—	7,81
II	TMC + 2% LiCl	MII	1,1	55,54	—	—	—	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	60,27	4,10	—	7,30
III	DMAA	—	0,23	—	—	—	—	C ₂₂ H ₂₁ N ₂ O ₄	69,76	6,97	10,85	—
IV	DMMMA	MII	0,58	—	—	—	—	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₅	66,24	3,86	7,73	—
V	TMC	MII	0,25	59,07	4,44	—	7,77	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	60,27	4,10	—	7,30
VI	DMAA	—	0,17	69,65	7,01	10,84	—	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	60,27	4,10	—	7,30
VII	TMC + 2% LiCl	MII	0,40	64,41	3,97	8,37	—	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₆ S	60,27	4,10	—	7,30
	DMMMA	MII	0,45	60,05	4,24	—	7,48					

зация HCl расчетным количеством амидного растворителя при условии прибавления его во вторую фазу реакции резко изменила картину (табл. 4). Так, при применении в качестве акцептора DMAA или TMM (4 моля на 1 моль изофталилхлорида) значение η_{ud} получаемого полиоксиамида I поднялось до 0,75—0,80. Наилучшие результаты дало введение 4 молей МП на 1 моль изофталилхлорида: η_{ud} полиоксиамида I достигло при этом значения 1,10. Следует отметить, что Ia представляет собой стабильный полимер, способный даже через двое суток после его получения при добавлении DMAA или МП вступать в дальнейшую поликонденсацию и давать высокомолекулярные полиоксиамиды.

Введение амидных растворителей в реакционный раствор до начала поликонденсации приводит к понижению вязкости и к получению полимера I практически с тем же значением η_{ud} , что и при проведении реакции в данном амидном растворителе. Это означает, что в подобных условиях амидные растворители успевают сыграть свою отрицательную роль. Надо сказать, что полимер I, даже полученный с прибавлением ДМАА в качестве акцептора HCl во второй стадии реакции, уже содержит диметиламидные группы, так как при обработке KOH отщепляет 1,5 мол. % диметиламина на звено полимера.

Предлагаемый способ синтеза полиоксиамидов позволил получить эти полимеры с значениями вязкостей, значительно превышающими величины, которые удавалось получить раньше, а именно: полимер II — $\eta_{ud} = 0,8$; IV — 0,40; V — 0,50 (табл. 5). Из полимеров I, II и V отлиты гибкие пленки, имеющие прочность при растяжении σ^{20} и ε^{20} соответственно: I — 1100 кГ/см², 5%; II — 1250 кГ/см², 13%; V — 1100 кГ/см², 50%.

При синтезе полиоксиамида I в ТМС с применением в качестве акцептора HCl пиридина или триэтиламина получаемый полимер имеет не только не более высокое, но и много более низкое η_{ud} , чем при синтезе в амидных растворителях, равное всего 0,07–0,08 (табл. 4). Выше мы уже отмечали, что при действии изофталилхлорида или дихлорангидридного олигомера в присутствии пиридина на полиоксиамид I η_{ud} последнего понижается в результате переацилирования хлорангидридными группами и наступающей в связи с этим деструкции. По-видимому, применение пиридина или триэтиламина в качестве акцептора HCl способно катализировать и внутримолекулярное переацилирование концевыми хлорангидридными группами по схеме



Скорость этой реакции в некоторый момент от начала поликонденсации может оказаться соизмеримой со скоростью ацилирования концевых аминогрупп, так как концентрация последних падает, а концентрация амидных групп возрастает.

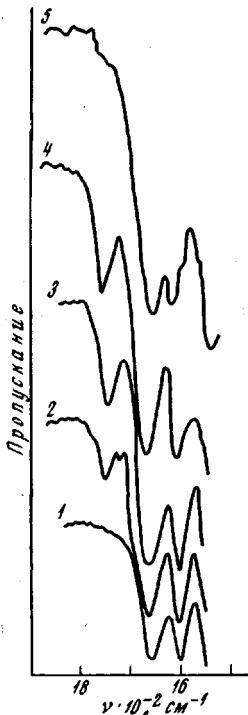
Применение третичных оснований (пиридина и триэтиламина) для нейтрализации образующегося при реакции HCl катализирует не только внутримолекулярное переацилирование, но и ацилирование фенольных групп полиоксиамида I, ибо в ИК-спектре полученного таким путем полимера появляется полоса 1735 см^{-1} , соответствующая сложноэфирной группе (рисунок). В присутствии DMAA или МП ацилирование фенольных групп не наблюдается, что совпадает с имеющимися литературными данными [10].

Проведенная работа показывает, каким образом амидные растворители вмешиваются в ряде случаев в процесс поликонденсации дихлорангидридов ароматических кислот с ароматическими диаминаами.

Наряду с описанными здесь реакциями ацилирования, переацилирования и переамидирования важную роль в поликонденсации играет и взаимодействие хлорангидридных групп с амидными растворителями. Вопрос

ИК-спектры (таблетки КЕГ с навеской вещества 0,5 мг, спектрофотометр UR-10):

1 — полиоксиамид I, синтезированный в ТМС с акцепторами DMAA, МП или ТММ (аналогичный спектр получен для полиоксиамида I, синтезированного в называемых амидных растворителях). Полоса 1660 см⁻¹ — амид I; 2 — полиоксиамид I, синтезированный в ТМС, акцептор — пиридин (2 моля на 1 моль изофтальилхлорида); 3 — то же, но пиридина прибавлено 4 моля на 1 моль изофтальилхлорида; 4 — полиоксиамид I, синтезированный в ТМС, акцептор — триэтиламин (2 моля на 1 моль изофтальилхлорида); 5 — полиоксиамид, полученный из 3,3'-диоксибензидина и изофтальилхлорида в DMAA с добавлением пиридина (2 моля на 1 моль изофтальилхлорида)



этот неоднократно обсуждался в литературе, однако экспериментально он пока мало разработан. Некоторые полученные нами данные, относящиеся к этой реакции, мы предполагаем описать в следующем сообщении.

Экспериментальная часть

Все растворители и исходные вещества, исключая указанные ниже, очищены как описано ранее [3, 9]; они имели указанные в цитированных работах константы.

ТМС после очистки [11] имел т. кип. 130°/6,5 мм, т. пл. 28,0°. Содержание воды в применяемых растворителях (определенено по методу Фишера), %: DMAA — до 0,01; DMAA — 0—0,008; МП — 0,008. 4,4'-Диметокси-3,3'-диаминодифенилсульфон *, т. пл. 233—234° (из спирта). 2,2-Бис-(4-окси-3-аминофенил)пропан, т. пл. 255—256° (из спирта); литературные данные 271° [12]. 3,3'-Диметокси-4,4'-диаминодифенилсульфон, т. пл. 201—202° (из спирта), литературные данные 195° [13]. 4,4'-Диокси-3,3'-диаминодифенилоксид, т. пл. 199—200° (из водного спирта). 3,3'-Диаминодифенилсульфон, т. пл. 173—174° (из спирта).

Хроматографическое определение диметиламина. Определение содержания диметиламина, образовавшегося в результате ацилирования DMAA растворенных в нем аминов, проводили на хроматографе «Цвет-1» с детектором по теплоиз проводности и колонкой длиной 1 м, наполненной полисорбом-1 или хромосорбом-103. Скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин. Температура испарителя 180°, температура колонки 150°.

Содержание диметиламина в DMAA, определенное по хроматограмме при анализе контрольных искусственных смесей соответствовало количеству диметиламина, введенного при приготовлении контрольных растворов.

1 г ароматического диамина растворяют при ~25° в 10 г DMAA и из раствора, защищенного от влаги воздуха, через различные промежутки времени отбирают пробу и вводят в хроматограф 1,5 мкл раствора. Содержание диметиламина в растворе

* Синтез этого соединения будет описан в другой работе.

ре определяют обычным образом по площадям пиков диметиламина и ДМАА или по весу вырезанных пиков. Сам ДМАА начинает отщеплять диметиламин (0,1—0,15%) только после прогревания при 100° в течение 2 час.

В опытах по ацилированию действием ДМАА олигомерного диамина, полученного из изофталилхлорида и 3,3'-диаминодифенилсульфона (см. ниже), из отдельных порций приготовленных при ~25° ~20%-ных растворов олигомера в ДМАА через различные промежутки времени летучие досуха отгоняли в вакууме при температуре бани не выше 40° в охлаждаемые жидким азотом приемники и дистилляти анализировали как указано выше с применением хромосорба-103. Максимально возможный вход диметиламина рассчитан по избытку диамина, вступившего в поликонденсацию.

Определение диметиламидных групп в полиамидах. Измельченный полимер промывают водой, спиртом и эфиром, высушивают в вакууме до постоянного веса и точную навеску ~1 г вещества кипятят с 40 мл 30%-ного KOH в колбе Кильдаля, соединенной через каплеуловитель и нисходящий холодильник со склянкой Тишченко, содержащей отмеренное количество 0,1 н. HCl. По окончании отгонки в отогнанном растворе титруют определяют содержание диметиламина. Для его идентификации оттитрованный раствор слегка подкисляют соляной кислотой, сильно упаривают и обрабатывают раствором никриновой кислоты. Температура плавления пикрата и температура плавления смешанной пробы с пикратом заведомого диметиламина 160—161° (из воды). Отщепляющийся при кипячении полиамида с раствором щелочи диметиламин может быть также определен хроматографированием его водного раствора.

Олигомерный диамин. К перемешиваемому в токе аргона раствору 1,3484 г (5,43 ммоля) и 3,3'-диаминодифенилсульфона в 10 мл TMC при ~25° постепенно присыпают 0,9273 г (4,5 ммоля) изофталилхлорида и через 45 мин. от начала реакции прибавляют 0,9 мл абсолютного МП, перемешивают еще 60 мин., выливают в воду, отделяют полимер, высушивают и экстрагируют кипящим спиртом непрерагировавший диаминосульфон (0—5%). Выход олигомера 1,8499 г (95%), $\eta_{\text{уд}}$ 0,15.

Взаимодействие олигомерного диамина с ДМАА. 20%-ный раствор олигомера в абсолютном ДМАА выдерживают при ~25° 40 мин., затем в вакууме при температуре до 40° отгоняют досуха ДМАА в приемник, охлаждаемый жидким азотом. Конденсат, отогнанный из раствора 0,50 г олигомера в 2,00 г ДМАА и выдержанний при 25° в течение 40 мин., по данным хроматографического анализа содержит 0,117% диметиламина (0,00234 г или 10,56% теоретического количества). Максимально возможный выход диметиламина, рассчитанный по избытку взятого для получения олигомера 3,3'-диаминодифенилсульфона, с учетом того, что только 95% последнего вступило в реакцию, может составить 0,0209 г.

Хлоргидрат поли-[4,4'-диокси-3,3'-(изофталамидо)дифенилсульфа] (Ia). 0,9355 г (3,34 ммоля) 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона растворяют в токе аргона в 6,7 мл TMC при ~25° и перемешивании медленно присыпают 0,6789 г (3,34 ммоля) изофталилхлорида и перемешивают еще 45 мин. $\eta_{\text{уд}}$ полимера, выделенного из пробы реакционного раствора, 0,30; это значение $\eta_{\text{уд}}$ не увеличивается при продолжении перемешивания. Из реакционного раствора при ~25°/2—3 мм в течение 2 час. удаляют HCl, после чего $\eta_{\text{уд}}$ полимера повышается до 0,37—0,40. При дальнейшей откачке HCl в указанных условиях значение $\eta_{\text{уд}}$ больше не изменяется. Полимер высаживают из реакционного раствора абсолютным бензолом, промывают им же, затем абсолютным эфиром и высушивают до постоянного веса. Выход почти количественный, $\eta_{\text{уд}} = 0,37$.

Найдено, %: C 53,32; H 4,09; S 9,17; N 5,24; Cl 1,57% (по Шёнегеру) и 1,2% (потенциометрическое титрование полимера, растворенного в TMC, раствором $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ в смеси метанол: бензол, 1 : 5).

Полимер V. К перемешиваемому в атмосфере аргона раствору 0,7071 г (3,02 ммоля) 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилоксида в 6 мл TMC с добавкой 0,12 г безводного LiCl присыпают постепенно при ~25° 0,6140 г (3,02 ммоля) изофталилхлорида. Через 45—60 мин. от начала поликонденсации к перемешиваемому реакционному раствору прибавляют 1,15 мл (12,08 ммоля) МП и перемешивание продолжают еще 3 часа. Затем реакционную смесь наносят тонким слоем на стеклянную пластинку и погружают в воду. Полимер осаждается в виде белых непрозрачных пленок, которые промывают дистиллированной водой до отсутствия Cl^- в промывных водах, затем метанолом, эфиром и высушивают в вакууме при ~100° до постоянного веса. Выход почти количественный, $\eta_{\text{уд}} = 0,50$.

Найдено, %: C 64,41; H 3,97; N 8,37. $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_5$. Вычислено, %: C 66,24; H 3,86; N 7,73.

Деструкция полимера I под действием изофталилхлорида в присутствии амидных растворителей. 1,2 г полимера I с $\eta_{\text{уд}}$ 0,50 растворяют при нагревании без доступа воздуха в 30 мл TMC, добавляют 0,590 г (2,9 ммоля) изофталилхлорида (1 моль изофталилхлорида на звено полимера) и затем 0,51 мл (5,8 ммоля) ДМАА, выдерживают при ~25° в течение 2 час., затем осаждают полимер абсолютным бензолом, отмывают им же и абсолютным эфиром непрерагировавший изофталилхлорид и высушивают до постоянного веса, выход 99%, $\eta_{\text{уд}}$ 0,09. Аналогичным образом обрабатывают полимер I в присутствии пиридина или МП (табл. 3).

Олигомерный дихлорангидрид получен аналогично описанному выше из 1,1732 г (4,19 ммоля) 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона и 1,0640 г (5,02 ммоля) изофталилхлорида (избыток 20%) в 8,5 мл ТМС; $\eta_{\text{уд}}$ 0,08, содержание Cl 1,12%. 0,41 г полимера I с $\eta_{\text{уд}}$ 0,45 растворяют в 20 мл ТМС и прибавляют 1,67 г олигомерного дихлорангидрида (0,2 моля олигомера на звено полимера) (раствор A).

Аналогичным образом приготовляют еще два таких же раствора Б и В. Раствор А осаждают через 2 часа абсолютным бензолом, промывают осадок эфиrom и высушивают до постоянного веса, $\eta_{\text{уд}}$ 0,20. К раствору Б добавляют 0,09 мл пиридина из расчета 4 моля пиридина на 1 моль хлорангидрида, выдерживают 2 часа, осаждают полимер и высушивают как выше, $\eta_{\text{уд}}$ 0,08–0,10. К раствору В добавляют 0,12 мл МП, выдерживают 2 часа, обрабатывают как выше и получают полимер с $\eta_{\text{уд}}$ 0,15.

4,4'-Диокси-3,3'-диакетилдiamинодифенилсульфон синтезирован из 4,4'-диокси-3,3'-диаминодифенилсульфона (0,01 моля) и хлористого ацетила (0,02 моля) в ТМС при $\sim 25^\circ$ аналогично описанным ранее модельным соединениям [2, 3], т. пл. 285–286° (из водного ДМФА).

Найдено, %: C 53,24; H 4,31; N 7,71; S 9,22. $C_{16}H_{16}N_2O_6S$. Вычислено, %: C 52,75; H 4,39; N 7,69; S 8,79.

При хроматографировании этого диацетильного производного в незакрепленном тонком слое водной кремневой кислоты в системе этилацетат — бензол (8 : 2) оно после проявления парами J_2 дает пятно с R_f 0,15. После нагревания 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфона с ДМАА (1 : 10; 100°, 24 часа), удаления растворителя и хроматографирования остатка в указанных выше условиях на пластинке наряду с другими пятнами появились пятна 3,3'-диамино-4,4'-диоксидифенилсульфона (R_f 0,68), пятно неизвестного вещества с R_f 0,40 и пятно с R_f 0,15, которое также и по форме и по окраске совпадает с пятном 3,3'-диацетиламино-4,4'-диоксидифенилсульфона.

Выводы

1. Найдено, что диметилацетамид уже при комнатной температуре с выделением диметиламина ацилирует первичные ароматические диамины и олигомерный диамин, полученный из 3,3'-диаминодифенилсульфона и изофталилхлорида.

2. При исследовании поликонденсации *бис*-(*o*-оксиаминов) с дихлорангидридами ароматических дикарбоновых кислот в амидных растворителях впервые обнаружены реакции переацилирования и переамидирования, приводящие к деструкции или к деструкции и обрыву цепи образующихся полиоксиамидов.

3. Анализ химических превращений, сопутствующих поликонденсации дихлорангидридов кислот с *бис*-(*o*-оксиаминами) при проведении ее в амидных растворителях, привел к разработке условий получения некоторых полиоксиамидов с достаточно высоким молекулярным весом, позволяющим получать из них прочные пленки.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
24 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, Докл. АН СССР, 194, 116, 1970.
2. Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, В. С. Якубович, Г. В. Мясникова, А. Я. Ардашников, А. Ф. Олейник, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., 8, 272, 1966.
3. А. Я. Якубович, А. Ф. Олейник, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, В. С. Якубович, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, Высокомолек. соед., А9, 1782, 1967.
4. В. С. Якубович, Н. Н. Вознесенская, Г. И. Браз, И. Е. Кардаш, А. Я. Ардашников, А. Н. Праведников, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А9, 1973, 1967.
5. В. С. Якубович, А. А. Аскадский, Г. Ф. Шалыгин, Ю. М. Малинский, А. И. Мжельский, Г. И. Браз, Н. Н. Вознесенская, А. Я. Якубович, Высокомолек. соед., А12, 656, 1970.
6. J. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Stuttgart, B. XI/2, 24, 29, 1958.
7. А. Я. Якубович, А. Н. Флерова, В. С. Якубович, Высокомолек. соед., А13, 994, 1971.
8. R. Adelman, J. Organ. Chem., 29, 1837, 1964.

9. Н. Н. В о з н е с е н с к а я , Г. Ф. Ш а л ы г и н , Г. И. Б р а з , А. Я. Я к у б о в и ч , Высокомолек. соед., А12, 1396, 1970.
 10. В. В. Ко р ш а к , В. А. В а с н е в , С. В. В и н о г р а д о в а , Т. И. М и т а й ш в и л и , Высокомолек. соед., А10, 2482, 1968.
 11. E. M. Arnett, C. F. Douty, J. Amer. Chem. Soc., 86, 409, 1964.
 12. Ng. Buu-Hoi, D. Lavit, Ng. Xuong, J. Chem. Soc., 1953, 2612.
 13. J. K. Tandon, G. N. Vyas, J. Sci. Industr. Res. 17B, 192, 1958.
-

**ON THE CHEMISTRY OF LOW-TEMPERATURE POLYCONDENSATION
OF ACIDS DICHLORIDES WITH DIAMINES IN AMIDE SOLVENTS**

N. N. Voznesenskaya, G. I. Braz, A. Ya. Yakubovich

Summary

It has been found that even at $\sim 25^\circ$ dimethylacetamide acylates aromatic diamines and oligomeric diamine prepared from 3,3'-diaminodiphenylsulfone and isophthalyl chloride. The investigation of the polycondensation of *bis*-(*o*-hydroxyamines) with aromatic dicarboxylic acids dichlorides in amide solvents has led to the discovery of the transacylation and transamidation reactions resulting in degradation of polyhydroxyamides formed. On the basis of the results obtained, the conditions have been found allowing to synthesize a number of polyhydroxyamides with sufficiently high molecular weights, suitable for preparation of strong films.
