

## СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ЦИКЛОПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИТИОЦИАНАМИДОВ И МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Вознесенская Н. П., Оксентьевич Л. А.,  
Телешов Э. Н., Праведников А. Н.*

Ранее [1, 2] было показано, что CN-содержащие полиамиды термически изомеризуются с образованием полииминоимидов. Можно было ожидать, что SCN-содержащие полиамиды также будут подвергаться изомеризационной циклизации с образованием S-содержащих полигетероариленов, которые известны своей термостойкостью [3, 4]. С этой целью исследованы термические превращения модельного соединения — *o*-тиоцианбензамида и соответствующего политиоцианамида.

Проведенные исследования показали, что термическая циклизация *o*-тиоцианбензамида (I) в зависимости от условий протекает по двум направлениям: по изомеризационному механизму и по обычному методу получения полигетероариленов в две стадии с отщеплением низкомолекулярных продуктов. При этом образуются: 4-оксо-3-фенил-2-иминодигидро-1,3-бензотиазин (II) и 4-оксо-3-фенил-2-тионтетрагидрохиназолин (III), вследствие легкой изомеризации I при нагревании в *o*-изотиоцианбензамид. Причем III при более высоких температурах перегруппировывается в более устойчивое соединение II. В условиях термической циклизации политиоцианамидов (нагревание при постоянной откачке в вакууме) бензотиазин II превращается в 2-бензизотиазолон (V) с отщеплением синильной кислоты (схема 1).

Использовали 2,5-дициантерефталойлхлорид (2,5-ДЦТФХ) с т. пл. 195—196° (бензол) [1]; 4,4'-диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) с т. пл. 191—192° (спирт, сублимация); *o*-тиоцианбензойную кислоту (*o*-ТЦБК) с т. пл. 155—156° (спирт) [5].

*o,o'*-Дитиоцианбензидиндикарбоновую кислоту (*o,o'*-ДТЦБК) получали аналогично *o*-ТЦБК из *o,o'*-бенизидинкарбоновой кислоты [6] диазотированием последней и последующей заменой диазогруппы на SCN-группу; выход 35%, т. пл. 258—260° (спирт). В ИК-спектре вещества отсутствуют полосы поглощения, соответствующие NH<sub>2</sub>-группам, и появляется мощная полоса поглощения в области 2160 см<sup>-1</sup>, соответствующая SCN-группам. Найдено, %: N 7,82; S 18,40, C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено, %: N 7,86; S 17,98.

Хлорангидрид *o*-ТЦБК получали по методике, аналогичной получению 2,5-ДЦТФХ, из 1,14 г *o*-ТЦБК и 1,31 г PCl<sub>5</sub> в 15 мл абс. CCl<sub>4</sub>. По окончании реакции твердый осадок отфильтровывали, маточник упаривали в вакууме, и полученный хлорангидрид перекристаллизовывали из абс. гексана; выход 85%, т. пл. 103—104°. Найдено, %: Cl 18,00; S 16,19. C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>SNOC<sub>2</sub>. Вычислено, %: Cl 17,98; S 16,20. В ИК-спектре хлорангида присутствует полоса поглощения 2160 см<sup>-1</sup> (SCN-группа) и наблюдается смещение полосы поглощения 1680 см<sup>-1</sup> (COOH-группа) в область 1730 см<sup>-1</sup> (CO в СОСI-группе).

Дихлорангидрид *o,o'*-ДТЦБК получали с незначительным выходом аналогично описанному выше из 1,1 г *o,o'*-ДТЦБК. В качестве основного продукта, согласно данным работы [7], получается продукт циклизации *o,o'*-ДТЦБК или ее изомера — *o,o'*-изодитиоцианбензидиндикарбоновой кислоты, возникающей при длительном нагревании *o,o'*-ДТЦБК. Дихлорангидрид высаживали из маточника CCl<sub>4</sub> абс. гексаном и очищали переосаждением абс. гексаном из раствора дихлорангида *o,o'*-ДТЦБК в абс. бензоле. Получено 0,2 г дихлорангида с т. пл. 205—206° (с разложением), это соединение очень неустойчиво при хранении. Найдено, %: Cl 18,43; S 16,66. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Вычислено, %: Cl 18,06; S 16,28. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения 2160 см<sup>-1</sup> (SCN-группа) и 1730 см<sup>-1</sup> (CO в СОСI-группе).

*o*-Тиоцианбензамид получали из 0,8 г хлорангида *o*-ТЦБК и 0,8 мл анилина в растворе 10 мл *N*-метилпирролидона (N-МП). Получено 1 г вещества с т. пл. 165—166° (из бензола). Индивидуальность вещества подтверждена хроматографически: носитель — силуфол, система бензол — этилацетат (3:1), проявление в парах вода, R<sub>f</sub> = 0,6. Хроматографическое исследование других веществ, описанных ниже, было проведено в аналогичных условиях. Найдено, %: C 66,52; H 4,27; N 10,47; S 12,90. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>SN<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 66,18; H 3,93; N 11,02; S 12,59. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения: 2160 см<sup>-1</sup> (SCN-группа), 3200 см<sup>-1</sup> (NH-группа) и амидные полосы поглощения — 1640, 1560 и 1330 см<sup>-1</sup>.

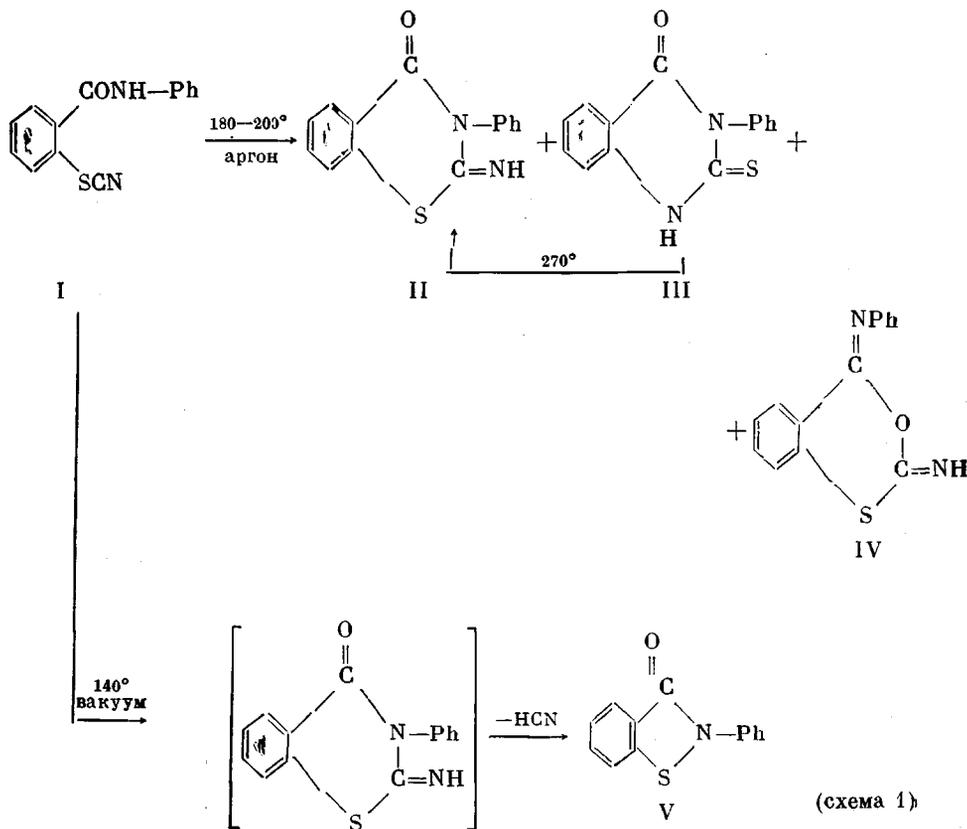
Термическую изомеризацию I проводили в запаянной вакуумированной ампуле при 190–200° в течение 30 мин. Расплав обрабатывали абс. бензолом и высаживали вещества абс. гексаном, смесь II и III с  $R_f=0,7$  и  $0,3$  (кремневая кислота водная). В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения: 1680 (C=O), 1640, 3400, 740 (полосы поглощения, характерные для иминогруппы), 3200 (NH) и  $1140\text{ см}^{-1}$  (C=S).

При циклизации I в токе аргона при 180–200° в течение 30 мин. при атмосферном давлении образуются также II и III, а также вещество, выделенное при хроматографическом разделении полученной смеси продуктов в количестве ~0,5%, и которому в результате проведенных исследований приписано строение IV (схема 1). Т. пл. IV 235–236°,  $R_f=0,67$ . Найдено, %: N 11,41.  $C_{14}H_{10}SN_2O$ . Вычислено, %: N 11,02. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для иминогруппы: 1650, 3400,  $730\text{ см}^{-1}$  и для группы C—O—C —  $1260\text{ см}^{-1}$ .

2-Фенил-1,2-бензизотиазолон (V) был получен при нагревании I в вакууме ( $\sim 10^{-3}\text{ тор}$ ) при постоянной откачке при 140° в течение 30 мин. На стенках ампулы возгонялось белое кристаллическое вещество; выход 85%, т. пл. 143–144° (из гексана). По данным спектров ЯМР, C=NH и NH-группы отсутствуют. Индивидуальность вещества подтверждена хроматографически,  $R_f=0,63$ . В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения: 1680 (C=O),  $1330\text{ см}^{-1}$  (ароматические трет. амины),  $1130\text{ см}^{-1}$  (—S—N<). Найдено, %: C 68,04; H 4,03; S 13,70; N 6,11.  $C_{13}H_9NSO$ . Вычислено, %: C 68,72; H 3,96; S 14,09; N 6,16. Прогрев в вакууме I с масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов на изотопном масс-спектрометре типа МИ-1305 показал, что при температурах 125–144° происходит отщепление только синильной кислоты. Молекулярный вес соединения V, определенный на масс-спектрометре MS-Varian MAT 731 при 60° равен 227, т. е., по данным приведенных выше анализов, соединению V можно приписать строение 2-фенил-1,2-бензизотиазолон [8] (схема 1).

Поли-*o*-тиоцианамид VI (схема 2) был получен из 0,1875 г 4,4'-ДАДФЭ, растворенного в 2,5 мл сухого N-МП и 0,1100 г дихлорангидрида *o,o'*-ДТЦБК, который медленно присыпали к раствору диамина в токе аргона при перемешивании при ~0°. Полимер высаживали в воду, отмывали от  $Cl^-$ , промывали спиртом, эфиром, сушили в вакууме без нагревания,  $\eta_{sp}/c=0,19$  (0,5%-ный раствор в N-МП, 25°).

Из раствора VI в N-МП были отлиты пленки на подложке KBr и подвергнуты термической обработке в вакууме ( $\sim 10^{-3}\text{ тор}$ ) при постоянной откачке, ступенчато, в интервале температур 50–300°, в течение 30–40 мин. при каждой температуре.

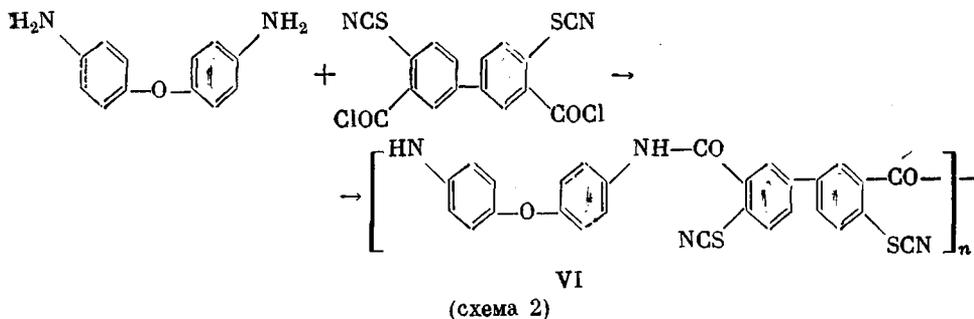


На основании результатов, приведенных в экспериментальной части, можно представить следующую схему термических превращений модельного *o*-тиоцианбензамида (схема 1). Термическая циклизация I как в запаянной вакуумированной ампуле, так и при атмосферном давлении в токе аргона при 180–200° в течение 30–40 мин. приводит по данным ИК-спектрометрического и хроматографического анализов к образованию трех веществ: основной продукт — 4-оксо-3-фенил-2-иминодигидро-1,3-бензотиазин II, в меньшем количестве — 4-оксо-3-фенил-2-тионтетрагидрохиназолин III [9] и небольшое количество соединения IV, изомерного бензотиазину II.

В том случае, если при циклизации I нагревание начинают сразу со 180°, то в продуктах циклизации преобладает бензотиазин II, а при постепенном нагревании от 20 до 200° происходит изомеризация тиоциан- в изотиоциангруппу [7, 10], что приводит к образованию тетрагидрохиназолина III.

При нагревании смеси II и III как в токе аргона, так и в запаянной вакуумированной ампуле при более высоких температурах (250–270°, 30 мин.) тетрагидрохиназолин перегруппировывается в бензотиазин II, устойчивый при данных температурах, что соответствует литературным данным [7]. В ИК-спектре соединения, полученного после прогрева II и III, исчезают полосы поглощения 1130 (C=S), 3200  $\text{см}^{-1}$  (NH) и остаются полосы, характерные для бензотиазина II: 1650, 3400 (иминогруппа) и 1680  $\text{см}^{-1}$  (C=O).

I циклизовали также в условиях, близких к циклизации полимеров, при этом происходило отщепление синильной кислоты, и в качестве основного продукта был выделен 2-фенил-1,2-бензизотиазолон V



Полимер VI (схема 2), полученный из 4,4'-ДАДФЭ и дихлорангидрида *o,o'*-ДТЦБК в растворе N-МП или циклотетраметилсульфона в присутствии акцептора HCl–N-МП, имел структуру полиамида с примесью циклизованной структуры II. В ИК-спектре присутствуют полосы поглощения: 1660, 1560, 1330  $\text{см}^{-1}$  (амидная группировка); 2160  $\text{см}^{-1}$  (SCN-группа) и поглощение, характерное для иминогруппы в бензотиазине II — 1650, 3400 и 730  $\text{см}^{-1}$ .

При нагревании VI в вакууме при 150° исчезают полосы поглощения, соответствующие C=NH-группе, и наблюдается сдвиг полосы поглощения C=O-группы в область 1680  $\text{см}^{-1}$ . При дальнейшем нагревании полимера до 300° его спектр практически не меняется.

Следовательно, циклизация VI при постоянной откачке в вакууме приводит, как и в случае модельного соединения, к образованию бензизотиазолоновых структур с отщеплением HCN, что подтверждается данными элементного анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Васильева, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, Л. Д. Дерюгина, Докл. АН СССР, 201, 850, 1971.
2. V. H. Derbig, M. Ploenky, M. Sander, Angew. Makromolek. Chem., 32, 131, 1973.
3. E. C. Taylor, S. Vromer, A. Mc. Killop, R. V. Ravindranathau, Angew. Chemie, 78, 332, 1968.
4. E. C. Taylor, A. Mc. Killop, Tetrahedron, 23, 885, 1967.
5. P. Friedlaender, Liebigs Ann. Chem., 351, 399, 1907.
6. В. О. Лукашевич, Промышленность органической химии, 7, 506, 1940.
7. H. R. Kricheldorf, Makromolek. Chem., 175, 3343, 1974.
8. A. Reissert, E. Manns, Ber., B61, 1308, 1928.
9. Mc. Coy, Ber., 30, 1688, 1897.
10. Дж. Л. Буд, Органические реакции, т. 3, Изд-во иностр. лит., 1951, стр. 230.

УДК 541.64:542.61:532.77

### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Шаболдин В. П., Крашенинников А. И.

В последние годы большое значение приобретают низкомолекулярные каучуки. При этом отмечен ряд особенностей в поведении их разбавленных и концентрированных растворов [1]. В частности, специфика молекулярной структуры находит отражение в реологических свойствах данных полимеров и их концентрированных растворов. Реологические свойства этих систем, в свою очередь, обуславливают технологические свойства композиций на основе низкомолекулярных каучуков.

Большое научное и практическое значение приобретает проблема отыскания количественной взаимосвязи между параметрами, характеризующими молекулярную структуру растворов, и их вязкостью. Нахождение этой взаимосвязи и посвящена данная работа.

Исследовали растворы с концентрацией 20–60 об. % жидких каучуков СКН-18, СКН-10 и СКН-10 с концевыми карбоксильными группами, бутилкаучука в растворителях разной природы — трансформаторном масле, толуоле и нитриле олеиновой кислоты (НОК) [2, 3] при различной соотношении компонентов ( $M_w/M_n < 1,2$ ). Изучаемые растворы на приборе «Reotest» не проявляли аномалии вязкости и вели себя как типичные ньютоновские жидкости. Результаты, полученные при изучении вязкости концентрированных растворов указанных каучуков, представлены в таблице. Там же даны значения экспоненты  $a$  в уравнении Марка — Куна — Хаувинка, полученные при исследовании разбавленных растворов [2, 3].

В работе [5] показано, что на основе сравнения данных реологических исследований концентрированных и разбавленных растворов можно судить о структуре растворов повышенной концентрации. Согласно [5], установлена следующая зависимость между молекулярной массой полимера  $M$  и концентрацией раствора  $c$  (об. доли):

$$\eta = Ac^{\alpha} M^{\beta}, \quad (1)$$

где  $A$  — константа;  $\beta$  — параметр, значения которого колеблются от 1 до 3,4;  $\eta$  — вязкость концентрированного раствора.

$$(\beta/\alpha) = a, \quad (2)$$