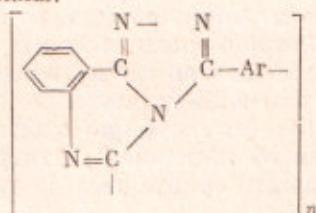


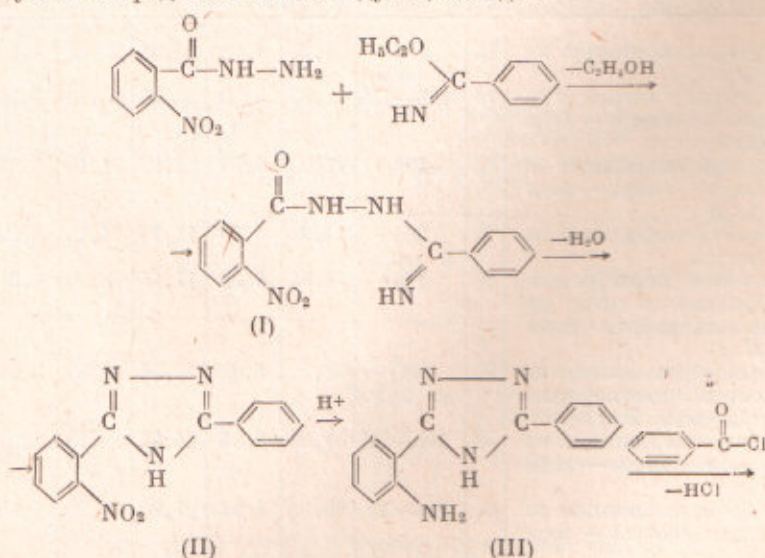
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ,  
Е. Л. БАРАНОВ, Ц. Г. ПРЕМАШВИЛИ, Т. И. БЕЖУАШВИЛИ

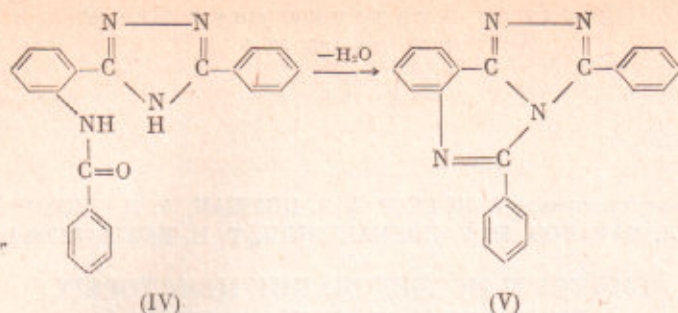
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ  
ПОЛИТРИАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ**

Создание полимеров, обладающих частично или полностью «лестничной» структурой, является одним из наиболее перспективных путей повышения термостойкости высокомолекулярных соединений. Обычно полимеры, обладающие структурой, максимально приближенной к лестничной, получают путем введения высококонденсированных циклических фрагментов в основные цепи макромолекул. В частности, ранее нами были синтезированы полимеры, содержащие в основных цепях макромолекул бензоилбензимидазольные<sup>(1)</sup>, бензоилтриазольные<sup>(2)</sup> и бензимидазохиназолиновые<sup>(3)</sup> циклы: продолжая исследования в этой области, мы предприняли попытку синтеза полимеров, содержащих в основных цепях макромолекул триазолохиназолиновые циклы:



Синтезу политриазолохиназолинов предшествовало изучение модельной реакции бензоилирования 3-фенил-5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазола, сопровождающегося дегидратацией образующегося амида. Реакции получения и последующих превращений 3-фенил-5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазола могут быть представлены в следующем виде:





Взаимодействие иминоэфира бензойной кислоты с гидразидом *o*-нитробензойной кислоты было проведено кипячением спиртового раствора эквимолярных количеств исходных соединений в течение 1 часа. Полученный желтый кристаллический *o*-нитробензоилбензамидразон (I) подверглся циклодегидратации нагреванием в вакууме при 200° в течение 2—2,5 час. При восстановлении полученного 3-фенил-5-(*o*-нитрофенилен)-1,2,4-триазола (II) гидразин-гидратом на никеле Ренея в этаноле был получен 3-фенил-5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазол (III). Бензоилирование полученного амина осуществлялось обработкой его эквимолярным количеством бензоилхлорида в среде диметилацетамида при 20° в течение 2 час. Полученный при этом 3-фенил-5-(*o*-бензамидо)-фенилен-1,2,4-триазол (IV) был превращен в дифенилтриазолохиназолин (V) термической циклодегидратацией в вакууме (260—270°, 1,5 часа). Основные характеристики синтезированных модельных соединений приведены в табл. 1.

Синтез диамина — исходного соединения для получения политриазолохиназолинов — был осуществлен по схеме, аналогичной схеме получения 3-фенил-5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазола.

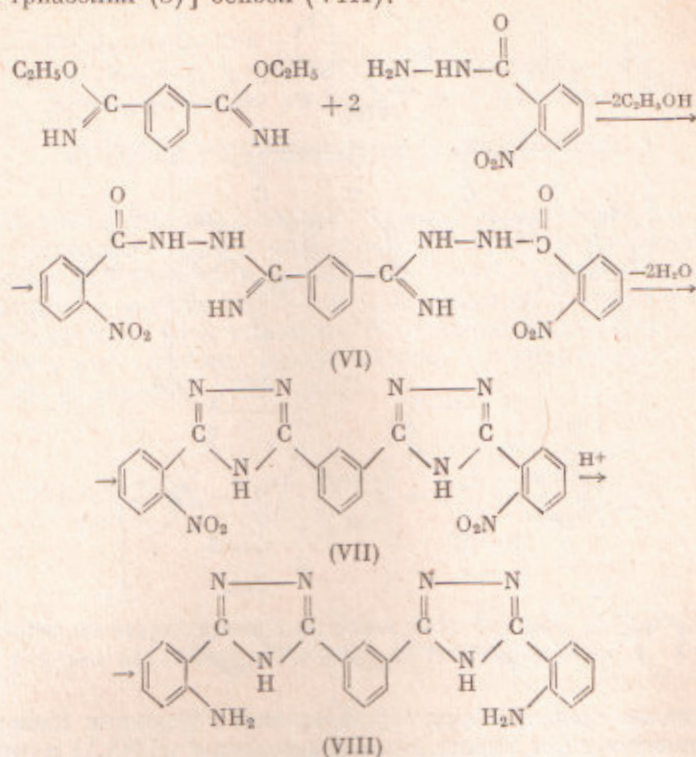
При взаимодействии бис-(иминоэфира) изофталевой кислоты, синтезированного по ранее описанной методике (4), с гидразидом *o*-нитробензойной кислоты в кипящем этиловом спирте был получен ди-(*o*-нитробензоил)-

Таблица 1

Основные характеристики исходных и модельных соединений

Соединение	Способ очистки	Выход, %	Т-ра плавл., °C	Найдено, %			Вычислено, %		
				C	H	N	C	H	N
I	Перекристаллизация из спирта	83	185 (с разл.)	58,26	4,42	20,54	59,15	4,22	19,71
II	Перекристаллизация из смеси спирт — вода (1 : 2)	76	185—186	62,82	3,53	20,93	63,15	3,75	21,05
III	Перекристаллизация из смеси спирт — вода (1 : 1)	85	190	71,02	4,95	23,10	71,19	5,08	23,72
IV	Перекристаллизация из спирта	79	256 (с разл.)	72,96	4,59	16,10	74,15	4,69	16,45
V	Возгонка, перекристаллизация из смеси диметилформамид — вода (3 : 1)	80	175	78,34	4,25	17,15	78,25	4,37	17,39
VI	Перекристаллизация из смеси диметилформамид — вода (3 : 1)	90	230 (с разл.)	53,60	3,62	22,54	53,88	3,67	22,83
VII	Перекристаллизация из смеси спирт — вода (2 : 1)	78	246—247	59,33	2,84	24,33	58,15	2,07	24,67
VIII	Перекристаллизация из смеси диоксан — вода (2 : 1)	85	318—320	66,02	4,94	27,90	66,62	4,63	28,35

изофталойлбисамидразон (VI). Термообработкой (VI) в вакууме при 250° в течение 3 час. был синтезирован 1,3-бис-[5-(*o*-нитрофенилен)-1,2,4-триазолил (3)]-бензол (VII), при восстановлении которого гидразин-гидратом на никеле Ренея в среде этанола был получен 1,3-бис-[5-(*o*-аминофенилен)-1,2,4-триазолил (3)]-бензол (VIII).



Строение всех синтезированных исходных и модельных соединений было подтверждено данными элементарного анализа (табл. 1), а также и.-к. спектроскопии.

Синтез политриазолохиназолинов был осуществлен методом двухстадийной полигетероциклизации с использованием в качестве исходных соединений диамина (VIII) и дихлорангидридов изофталевой, терефталевой и 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой кислот.

Таблица 2

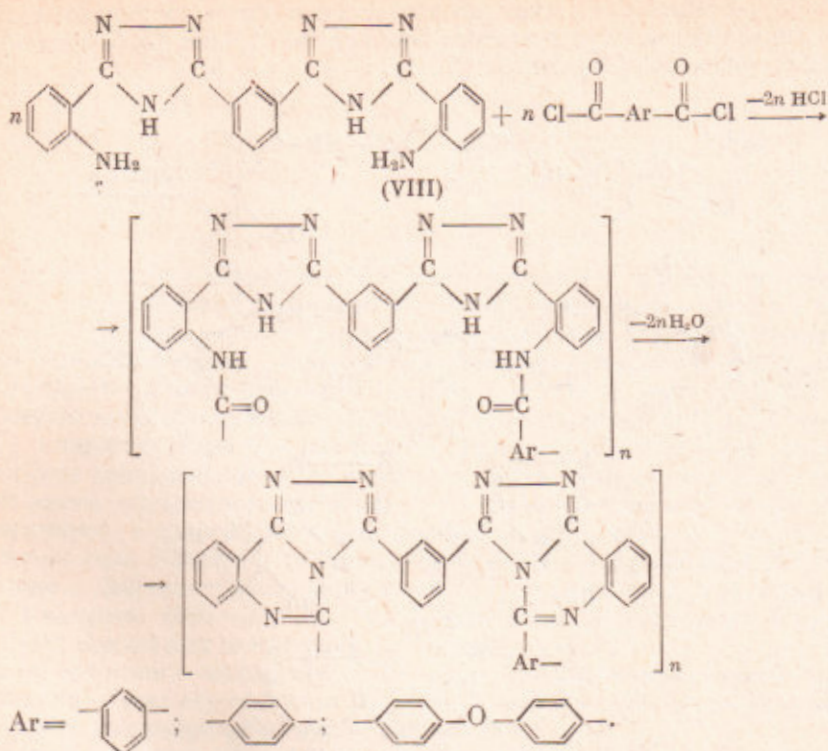
Условия синтеза и основные характеристики полнамидо-1,2,4-триазолов на основе VIII и дихлорангидридов изофталевой (ПА-И), терефталевой (ПА-Т), 4,4'-дифенилоксиддикарбоновой (ПА-ДО) кислот и соответствующих политриазолохиназолинов (ПТХ-И, ПТХ-Т, ПТХ-ДО)

	Условия синтеза		η <sub>прив</sub>	[Растворимость]
	т-ра, °С	продолжительность, час.		
ПА-И	20	5	0,8 *	Растворяется в ДМАА, ГМФА
ПА-Т	20	5	0,35 *	
ПА-ДО	20	5	0,4 *	
ПТХ-И	300	10	0,2 **	Растворяется в ГМФА, ДМАА
ПТХ-Т	300	18	0,22 **	
ПТХ-ДО	300	8	0,3 **	

\* Вязкость определена для 0,5% раствора в гексаметилапсорамиде при 25° С.

\*\* Вязкость определена для 0,5% раствора в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25° С.

Принципиальная схема синтеза полимеров может быть представлена в следующем общем виде:



Первая стадия процесса была осуществлена в условиях низкотемпературной поликонденсации в среде диметилацетамида (ДМАА) и гексаметилацетамида. Полученные растворы полиамидо-1,2,4-триазолов выливали в воду; выделившиеся порошкообразные вещества отфильтровывали, промывали спиртом, ацетоном и сушили. Строение синтезированных полимеров подтверждалось данными и.-к. спектрального анализа. Основные данные об условиях синтеза и свойствах полиамидо-1,2,4-триазолов приведены в табл. 2.

При последующей термообработке полиамидо-1,2,4-триазолов в вакууме (0,1 мм рт. ст.) в условиях, приведенных в табл. 2, они были превращены в политриазолохиназолины соответствующего строения. Строение синтезированных политриазолохиназолинов было доказано данными и.-к., я.м.р. и у.-ф. спектрального анализа.

Синтезированные политриазолохиназолины начинали разлагаться, согласно данным ТГА, при  $430-450^\circ$  ( $N_2$ ,  $\Delta T = 4,5$  град/мин).

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
31 VII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова, Высокомолек. соед., 11, № 9, 2090 (1969). <sup>2</sup> В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 11, 2661. <sup>3</sup> В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 8. <sup>4</sup> Сено Тосюки, Идзуми Масахиро и др., Японск. пат. № 15991, 1968; Экспресс-информация, Термостойкие пластинки, № 11, 1 (1969).