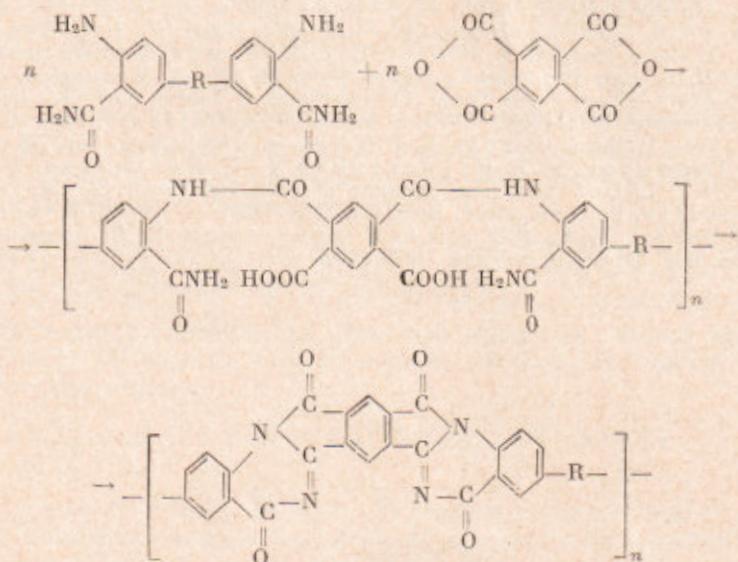


Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, Ю. Е. ДОРОШЕНКО,
Н. К. ХАРИТОНОВА

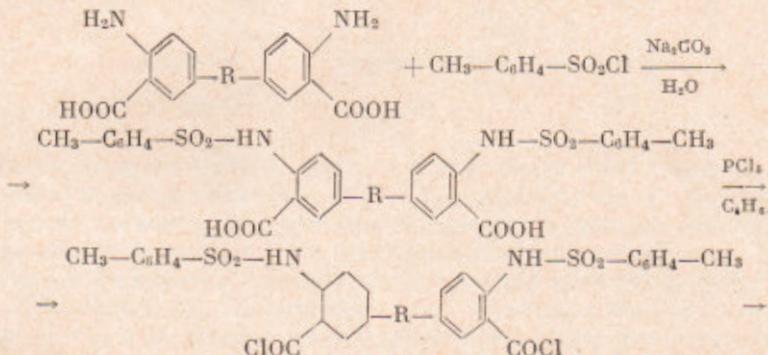
К ВОПРОСУ О СИНТЕЗЕ ПОЛИИЗОИНДОХИНАЗОЛИНДИОНОВ

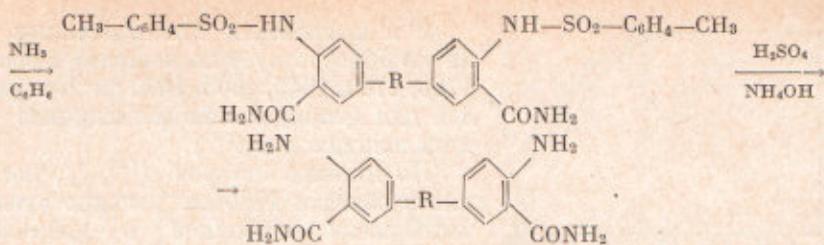
В настоящее время большое внимание исследователей привлекают так называемые лестничные полимеры, обладающие рядом ценных свойств, в частности, высокой термостойкостью. Среди них определенный интерес представляют полиизоиндолохиназолидионы, устойчивые до 400° на воздухе и выше 500° в инертной атмосфере.

Полиизоиндолохиназолидионы синтезируют путем двухстадийной поликонденсации бис-*o*-аминоамидов и ароматических диангидридов по схеме (1-4):



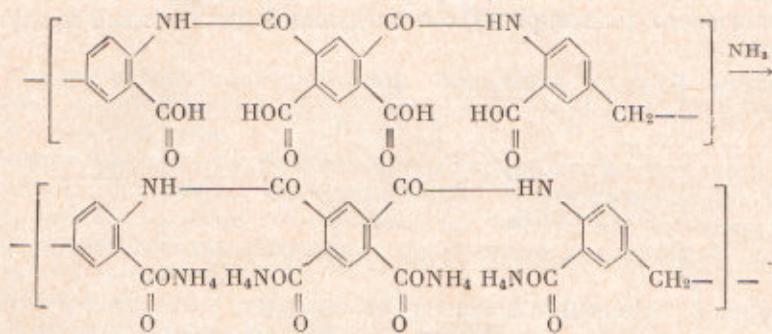
Однако синтез исходных бис-*o*-аминоамидов на основе бис-антралиловых кислот — многостадийный и весьма трудоемкий процесс, включающий защиту аминогрупп тозильными группами, получение соответствующих бис-(*o*-тозиламинохлорангидридов), аммонолиз полученных хлорангидридов и снятие тозильной защиты:





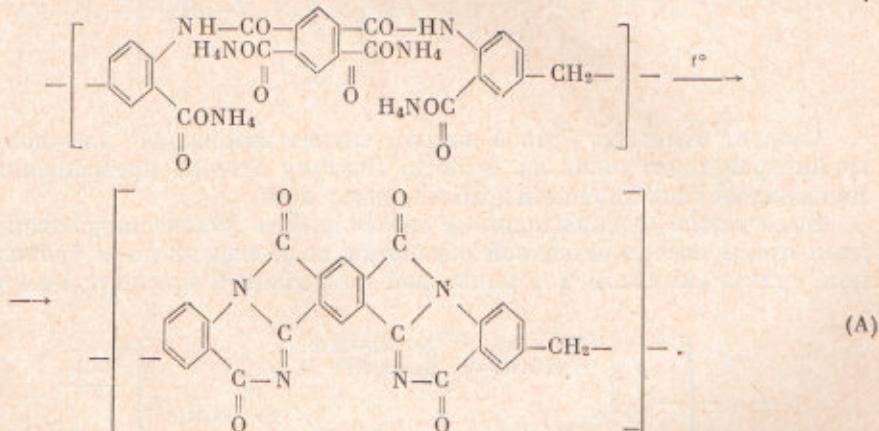
В связи с этим нами предпринята попытка синтезировать полизоиндолохиназолиндионы более простым путем — при непосредственном использовании в качестве исходных аминокомпонентов бис-(*o*-аминокарбоновых кислот).

В качестве объектов для исследования нами использованы метилендиантрениловая кислота (т. пл. 213—214°), полученная по методу (5), и диангидрид пиromеллитовой кислоты (т. пл. 285, 5—286,5°), очищенный двукратной сублимацией. Раствор полiamидокислоты, полученной поликонденсацией указанных соединений, обрабатывали сухим аммиаком и получали полимерную аммонийную соль, согласно схеме:



Полимерная аммонийная соль обладает растворимостью в воде, ее строение подтверждается данными элементарного анализа и И-К. спектроскопии модельных соединений и полимеров. Так, например, в И-К. спектре полимерной соли появляется поглощение в области 1400 см⁻¹, характерное для —ОНН₃-групп.

Полимерную аммонийную соль подвергали термической обработке в вакууме путем постепенного нагревания до 300° при остаточном давлении 10⁻³ мм рт. ст., в результате чего полимер претерпевает циклизацию и образует полизоиндолохиназолиндионовые группы:



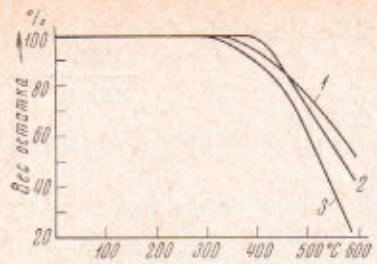
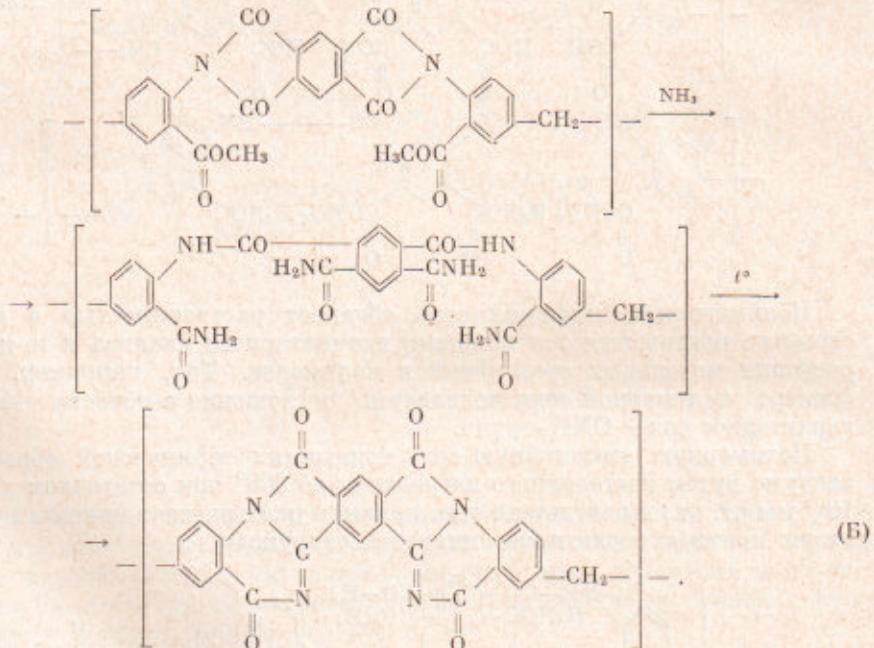


Рис. 1. Динамический термогравиметрический анализ полизоиндолохиназолидионов (скорость нагревания 6 град/мин в атмосфере воздуха). 1 — полимер, полученный по схеме (Б); 2 — полимер, полученный циклизацией полимерной аммонийной соли (схема (А)); 3 — полимер, полученный по схеме (В)

ния полизондолохиназолиндионов путем аммонолиза полиэфироимида (полученного из диметилового эфира метилендиантраниловой кислоты и пиromеллитового диангидрида) с последующей циклизацией продукта аммонолиза:

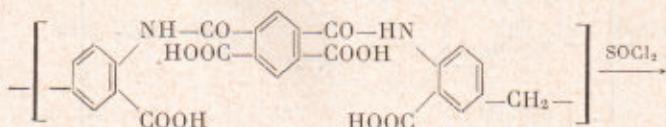
В и-к. спектрах циклизованных полимеров присутствует поглощение в областях 1780, 1700, 1645, 1605, 1470 см⁻¹, характерное для изоиндолохиназолинионов (1-4). хиназолинионов (1-4).

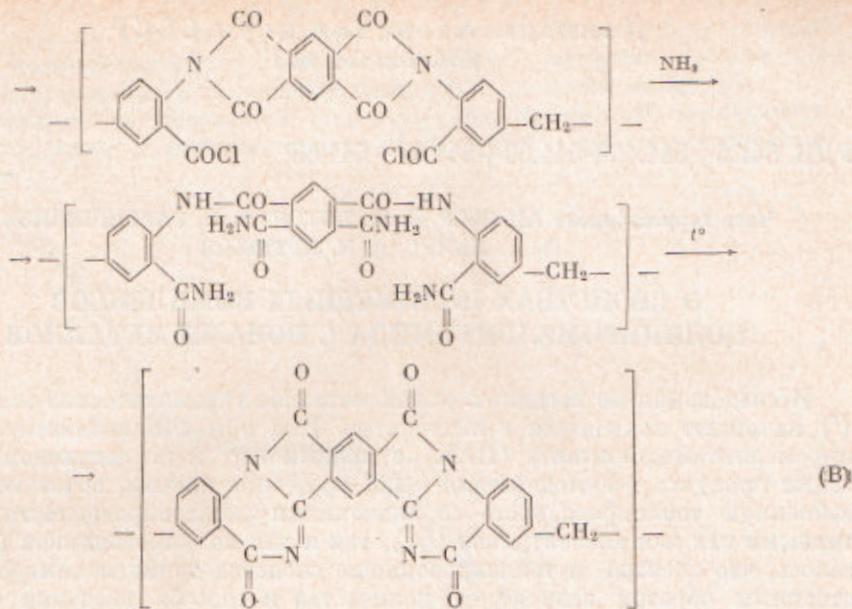
По мнению авторов (1^{—4}, 6), поглощение в области 1780 см⁻¹ можно отнести к колебаниям карбонила в пятичленном цикле, в области 1700 см⁻¹ — к колебаниям карбонила в шестичленном цикле, полосы поглощения при 1645, 1605, 1470 см⁻¹ принадлежат колебаниям конденсированной ароматической гетероциклической системы, содержащей связи $\text{C}=\text{N}$ — (1645 см⁻¹). Наряду с описанной выше циклизацией полимерной аммонийной соли мы исследовали возможность получения



Следует отметить, что в данном случае аммонолиз сложноэфирных групп происходит лишь на $\sim 60\%$. Поэтому степень превращения в полизионидохиназолиндион довольно невысокая.

Была также сделана попытка синтезировать полизоиндолохиназолин-дион путем последовательной обработки полиамидокислоты тионилхлоридом, сухим аммиаком и термической циклизацией продукта аммонолиза:





Все полизоиндолохиназолиндионы, независимо от пути синтеза, не растворимы в органических растворителях, но растворимы в концентрированной серной кислоте.

Сравнение результатов динамического термогравиметрического анализа лестничных полимеров, синтезированных тремя различными путями, показало, что наибольшей термостойкостью (около 400° на воздухе) обладает полизоиндолохиназолиндион, полученный циклизацией полимерной аммонийной соли (рис. 1, 2).

Таким образом, нами показана возможность получения полизоиндолохиназолидионов тремя различными способами, с использованием диангидрида пиромеллитовой кислоты, метилендиантраниловый кислоты и диметилового эфира метилендиантраниловой кислоты.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
6 IV 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. Rabilloud, B. Sillion et al., *Sceances Acad. Sci.*, **263C**, 862 (1966).
- ² G. Rabilloud, B. Sillion, G. Gaudemaris, *Makromol. Chem.*, **108**, 18 (1967).
- ³ Франц. пат. № 1504425, кл. C 08g, 1967.
- ⁴ M. Kurihara, N. Yoda, *J. Polym. Sci.*, **B6**, 875 (1968).
- ⁵ G. Heller, G. Fesselmann, *Ann.*, **324**, 118 (1902).
- ⁶ M. Kurihara, *J. Org. Chem.*, **34**, 2123 (1967).