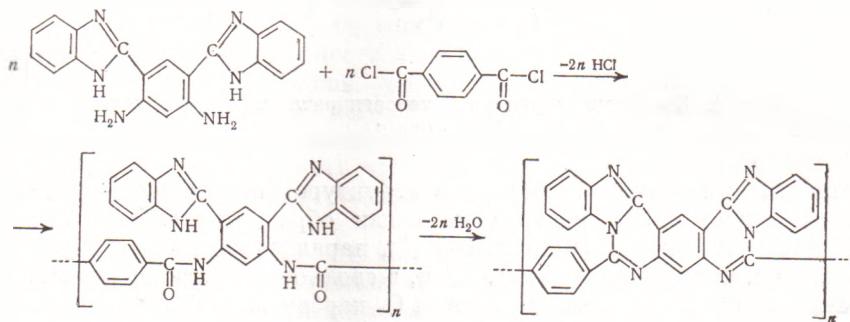


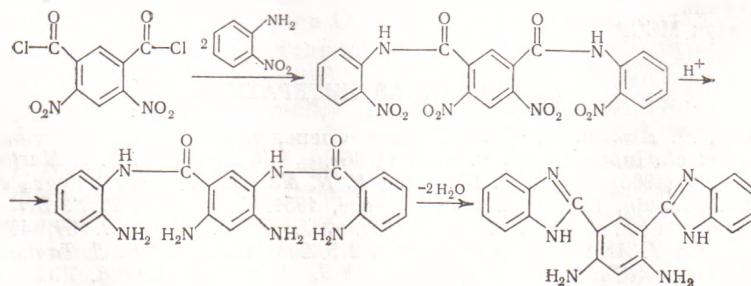
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ,  
Л. Х. ПЛИЕВА, Е. Л. ВУЛАХ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ НА ОСНОВЕ  
[1,3-ДИ-(2-БЕНЗИМИДАЗОЛИЛ)-4,6-ДИАМИНО]БЕНЗОЛА**

Ранее нами и рядом других авторов был осуществлен синтез полибензимидазолохиназолинов на основе ароматических диаминов, содержащих в *o*-положениях к аминогруппам бензимидазольные циклы, и дикарбоновых кислот, или их производных<sup>(1-5)</sup>. Во всех случаях в качестве исходных соединений были использованы вещества такого строения, которое определяло образование в целевых полибензимидазолохиназолинах конденсированных гетероциклов, состоящих не более чем из 4 циклических фрагментов. С целью введения в макромолекулы полибензимидазолохиназолинов более высококонденсированных фрагментов, т. е. приближения их к «лестничным» полимерам, и, как следствие, повышения их термостойкости<sup>(6)</sup>, мы предприняли синтез полибензимидазолохиназолина на основе [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-диамино]бензола и дихлорангидрида терефталевой кислоты в соответствии со схемой:



Исходный [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-диамино]бензол был получен из дихлорангидрида 4,6-динитроизофталевой кислоты<sup>(7)</sup> в соответствии со следующей схемой:



Дихлорангидрид 4,6-динитроизофталевой кислоты был получен и очищен по ранее предложенной методике<sup>(7)</sup>. Т. пл. 104–105°C, лит. данные т. пл. 106°<sup>(7)</sup>. Взаимодействие полученного дихлорангидрида с *o*-нитро-

анилином было осуществлено в среде N-метил-2-пирролидона при температуре  $-5\text{--}10^\circ\text{C}$  в течение 18 час. Реакционную смесь выливали в воду со льдом, а образовавшийся осадок перекристаллизовывали из диметилформамида с активированным углем, получая бис-(o-нитроанилид)-4,6-динитроизофталевой кислоты. Выход 63 %, т. пл. 256—157°.

Найдено %: C 48,49; H 3,30; N 16,53  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_{10}$ . Вычислено %: C 48,39; H 3,43; N 16,93

Строение продукта было подтверждено данными и.-к. спектрального анализа.

Восстановление полученного соединения до бис-(o-аминоанилида)-4,6-диаминоизофталевой кислоты было осуществлено каталитическим гидрированием над Ni Ренея в среде диметилформамида при комнатной температуре и начальном давлении водорода 150 атм. После отделения Ni Ренея раствор выливали в воду, получая серо-бежевый продукт, который без дополнительной очистки подвергали циклизации в среде 4*N* HCl путем кипячения в ней в течение суток. Дигидрохлорид [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-диамино]бензола раскипеляли водным аммиаком и сушили, получая конечный продукт с выходом ~55 % из расчета на бис-(o-нитроанилид)-4,6-динитроизофталевой кислоты. [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-диамино]бензол очищали сублимацией при 340—360°/10<sup>-4</sup> мм рт. ст., или перекристаллизацией из смеси диметилформамид : вода. Полученный продукт имеет т. пл. 412—413°.

Найдено %: C 70,59; H 4,79; N 24,61  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_6$ . Вычислено %: C 70,57; H 4,74; N 24,69

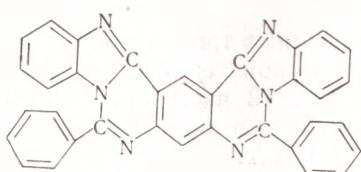
В и.-к. спектре продукта содержатся максимумы поглощения в области 1600 и 1640  $\text{cm}^{-1}$ , характерные для бензимидазольного цикла, а также размытый максимум в области 2400—3500  $\text{cm}^{-1}$ , приписываемый группе NH бензимидазольного цикла и аминогруппе.

Синтезу полимеров предшествовало получение ряда модельных соединений. Так, при взаимодействии 2-(o-аминофенил)-бензимидазола, полученного по методике<sup>(8)</sup> с бензоилхлоридом в среде гексаметилфосфорамида и последующей термообработке 2-(o-бензамидофенил)-бензимидазола с выходом, близким к количественному, был получен 6-фенилбензимидазол[1, 2-с]хиназолин<sup>(9)</sup>. Т. пл. 241—242°, лит. данные т. пл. 242°<sup>(9)</sup>.

При взаимодействии 2-(o-аминофенил)-бензимидазола с терефталоилхлоридом в гексаметилфосфорамиде и последующей термической циклодегидратации 1,4-бис[2-(бензимидазолил)-2]-анилидо]фенилена с выходом 80 % получен 1,4-бис[бензимидазоло[1,2-с]хиназолил-(6)]фенилен. Продукт был очищен сублимацией при 350—380°/10<sup>-4</sup> мм рт. ст. Т. пл. 415°; лит. данные т. пл. >350°<sup>(4)</sup>.

Найдено %: C 79,06; H 3,92; N 15,98  
 $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{N}_6$ . Вычислено %: C 79,68; H 3,91; N 16,41

При взаимодействии [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-диамино]бензола с бензоилхлоридом в гексаметилфосфорамиде и последующей термической циклодегидратации образующегося [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-дибензамидо]бензола был получен бис-бензимидазоло[1, 2-с]хиназолин, отвечающий формуле



Выход продукта 75 %. Т. пл. 435—436° С.

Найдено %: С 78,61; Н 3,93; N 16,07  
 $C_{34}H_{27}N_6$ . Вычислено %: С 79,67; Н 3,93; N 16,40

Строение всех синтезированных модельных соединений было подтверждено данными и.-к. и у.-ф. спектрального анализа.

Взаимодействие [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-диамино]бензола с терефталоилхлоридом было осуществлено в среде гексаметилфосфорамида

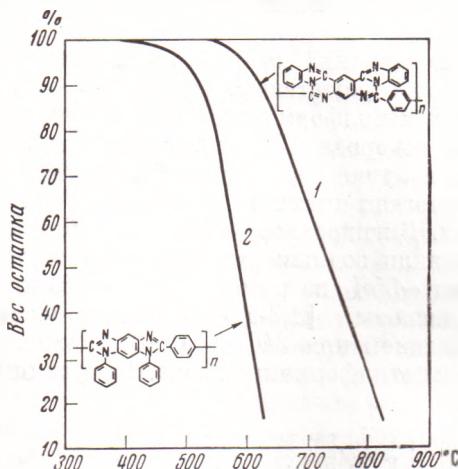
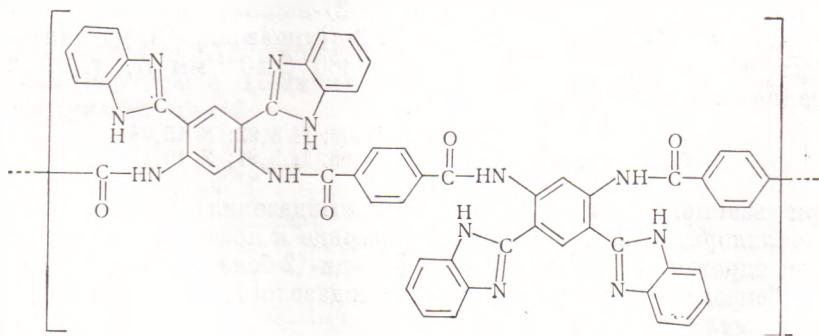


Рис. 1. Кривые динамического термогравиметрического анализа полибензимида-хинолина (1) и поли-(N-фенил)-бензимида (2) (воздух,  $\Delta T=4,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )

при комнатной температуре в течение 12 час. Следует отметить, что лишь при проведении реакции в гексаметилфосфорамиде реакционная масса оставалась гомогенной вплоть до окончания реакции, тогда как осуществление поликонденсации в других амидных растворителях — N-метил-2-пирролидоне, диметилацетамиде — сопровождалось выделением полимера из раствора, что было несколько неожиданно. Низкая растворимость полиамида (он растворим только в серной и трифторуксусной кислотах) в сочетании с частичной кристалличностью (согласно данным рентгеноструктурного анализа) позволяют предположить некоторую упорядоченность его строения. Это может быть связано с расположением пар соседних 2-бензимидазолильных боковых групп по разные стороны полиамидной цепи:



$\eta_{\text{прив}}$  0,5% растворов полиамида в трифторуксусной кислоте при 30° составляла 0,3 дл/г. При твердофазной термообработке полученного полиамида (380—390° С/10<sup>-2</sup> мм рт. ст., 12 час.) был получен полибензимидазолохинолин, растворимый только в конц.  $H_2SO_4$ .  $\eta_{\text{прив}}$  0,5% раствора полимера при 30° достигала 0,8 дл/г.

Строение полимера было подтверждено идентичностью его И.-К. и У.-Ф. спектров со спектральными характеристиками бис(модельных соединений).

Полученный полибензимидазолохиназолин, содержащий чередующиеся высококонденсированные гетероциклы и *n*-фениленовые фрагменты, характеризуется высокой термо- и теплостойкостью. Так, по данным динамического термогравиметрического анализа на воздухе ( $\Delta T=4,5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ), полученный полимер терял 5% начального веса при  $600^{\circ}\text{C}$ , и 10% — при  $620^{\circ}\text{C}$  (рис. 1). Приведенный для сравнения поли-(N-фенил)-бензимидазол аналогичного строения, полученный двухстадийной поликонденсацией 1,3-дианилино-4,6-диаминобензола с терефталоилхлоридом (<sup>10</sup>), терял аналогичные количества начального веса при 480 и  $520^{\circ}\text{C}$  соответственно. Полибензимидазолохиназолин не размягчался до начала разложения.

Институт элементоорганических соединений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> B. B. Коршак, A. L. Русанов, Авт. свид. СССР, № 304276, 1969. Бюлл. изобр., № 17 (1971). <sup>2</sup> B. B. Коршак, A. L. Русанов, Изв. АН СССР, сер. хим. 1970, 1917.  
<sup>3</sup> B. H. St. Loudas, U. S. Pat., 3 503 929, 1970. <sup>4</sup> M. Saga, M. Hashihama, T. Shono, J. Polymer Sci., v. A8, 2265 (1970). <sup>5</sup> M. Okawara, H. Kurosaki, H. Seciguchi, Japan Pat. № 27826, 1971. <sup>6</sup> M. M. Tessler, J. Polymer Sci., v. A4, 2521 (1966). <sup>7</sup> P. Ruggli, O. Schmid, Helv. chim. acta, v. 18, 249 (1935). <sup>8</sup> S. V. Niementowski, Ber., B. 32, 1456 (1899). <sup>9</sup> S. V. Niementowski, Ber., B. 30, 3067 (1897). <sup>10</sup> V. V. Korshak, A. L. Russanov et al., Macromolecules, v. 5, 807 (1972).