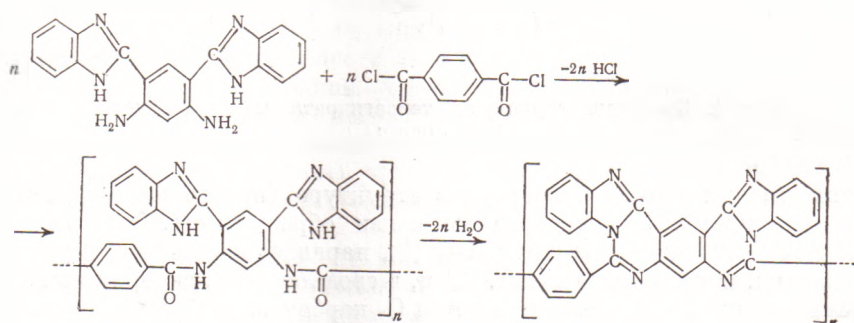


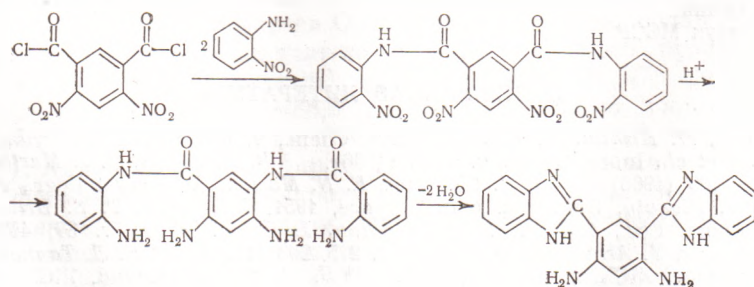
Член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК, А. Л. РУСАНОВ,
Л. Х. ПЛИЕВА, Е. Л. ВУЛАХ

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 *о*-положениях к аминогруппам бензимидазольные циклы, и дикарбоновых кислот, или их производных (¹⁻⁵). 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 (⁶), 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 (⁷) в соответствии со следующей схемой:



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

анилином было осуществлено в среде N-метил-2-пирролидона при температуре $-5 \div -10^\circ \text{C}$ 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. $256-157^\circ$.

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 раскисляли водным аммиаком и сушили, получая конечный продукт с выходом $\sim 55\%$ из расчета на бис-(*o*-нитроанилид)-4,6-динитроизофталевой кислоты. [1,3-ди-(2-бензимидазолил)-4,6-диамино]бензол очищали сублимацией при $340-360^\circ/10^{-4}$ мм рт. ст., или перекристаллизацией из смеси диметилформамид: вода. Полученный продукт имеет т. пл. $412-413^\circ$.

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

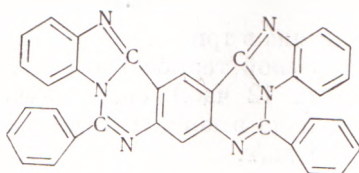
В и.-к. спектре продукта содержатся максимумы поглощения в области 1600 и 1640 см^{-1} , характерные для бензимидазольного цикла, а также размытый максимум в области $2400-3500 \text{ см}^{-1}$, приписываемый группе NH бензимидазольного цикла и аминогруппе.

Синтезу полимеров предшествовало получение ряда модельных соединений. Так, при взаимодействии 2-(*o*-аминофенил)-бензимидазола, полученного по методике ⁽⁸⁾ с бензоилхлоридом в среде гексаметилфосфорамида и последующей термообработке 2-(*o*-бензамидофенил)-бензимидазола с выходом, близким к количественному, был получен 6-фенилбензимидазо-ло[1, 2-*c*]хиназолин ⁽⁹⁾. Т. пл. $241-242^\circ$, лит. данные т. пл. 242° ⁽⁹⁾.

При взаимодействии 2-(*o*-аминофенил)-бензимидазола с терефталойлхлоридом в гексаметилфосфорамиде и последующей термической циклодегидратации 1,4-бис[2-(бензимидазолил)-2]-анилидо]фенилена с выходом 80% получен 1,4-бис[бензимидазо-ло[1,2-*c*]хиназолил-(6)]фенилен. Продукт был очищен сублимацией при $350-380^\circ \text{C}/10^{-4}$ мм рт. ст. Т. пл. 415° ; лит. данные т. пл. $>350^\circ$ ⁽⁴⁾.

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-добензамидо]бензола был получен бис-бензимидазо-ло[1, 2-*c*]хиназолин, отвечающий формуле



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

Найдено %: С 78,61; Н 3,93; N 16,07
 $C_{34}H_{29}N_6$. 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 терефталойлхлоридом было осуществлено в среде гексаметилфосфорамида

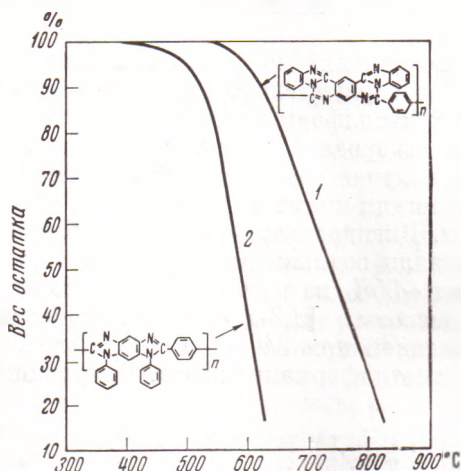
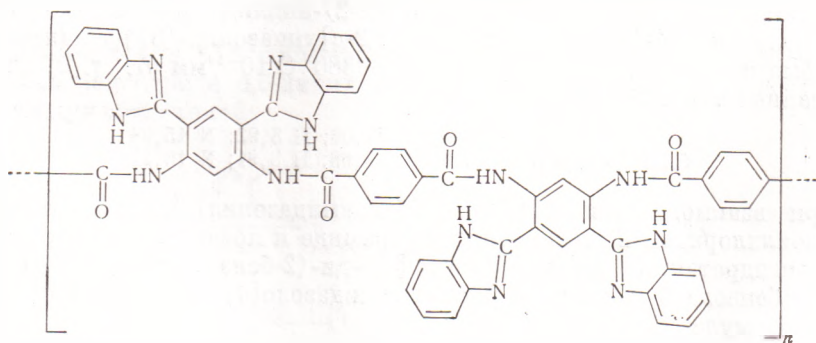


Рис. 1. Кривые динамического термогравиметрического анализа полибензимидазолхиноазолина (1) и поли-(N-Фенил)-бензимидазола (2) (воздух, $\Delta T = 4,5^\circ \text{C/мин}$)

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/10⁻² мм рт. ст., 12 час.) был получен полибензимидазолхиноазолин, 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 *p*-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°C , и 10% — при 620°C (рис. 1). Приведенный для сравнения поли-(*N*-фенил)-бензимидазол аналогичного строения, полученный двухстадийной поликонденсацией 1,3-дианилино-4,6-диаминобензола с терефталойлхлоридом (¹⁹), терял аналогичные количества начального веса при 480 и 520°C соответственно. Полибензимидазолохиназолин не размягчался до начала разложения.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
4 XII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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