

聚全氟三嗪的合成研究

I. α, ω -二碘代全氟氧杂烷基三嗪单体的合成*

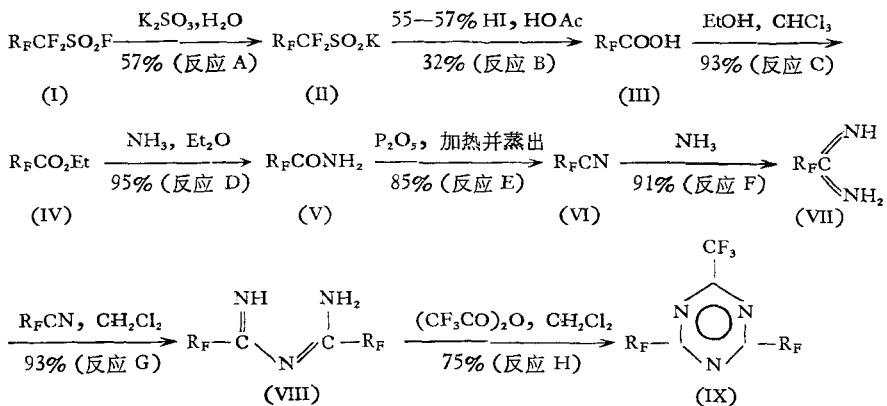
黄维垣 黄炳南 胡昌明

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

以5-碘-3-氧杂-八氟戊碘酰氯(I)为原料经八步合成得到三嗪单体——2-三氟甲基-4,6-二(4'-碘-2'-氧杂六氟丁基)-1,3,5-三嗪(IX)。I用亚硫酸钾还原生成亚磺酸盐II,后者经氢碘酸处理生成5-碘-3-氧杂-六氟戊酸(III)。化合物III经相应的酯IV和酰胺V转化为5-碘-3-氧杂-六氟戊腈VI。产物IX由亚胺VII经酰化脱水环化制备,后者则由腈VI和胺VII缩合而得。本文还研究了全氟羧酸的多种酯化方法并提出了一种全氟亚磺酸盐在氢碘酸作用下转化为全氟羧酸的可能机理。

目前全氟三嗪橡胶普遍采用先聚合后成环法合成^{[1][2]},此法缺点在于主链上成环不完全造成的结构缺陷使聚合物性能下降^[3]。为获得性能更好的橡胶,我们以I为原料经八步合成得到了新型三嗪单体IX。通过IX的偶联聚合可以得到主链上没有薄弱环节的聚合物^[4],此法亦称先成环后聚合法。文中分离并鉴定了各步的中间产物及主要付产物。反应过程如下:

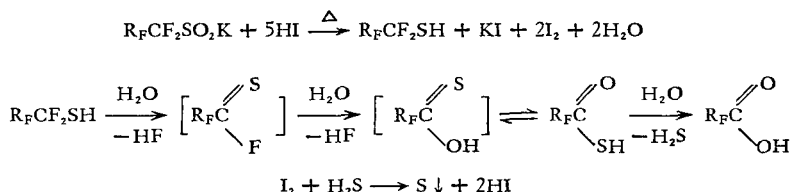


式中 $\text{R}_F = \text{ICF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ (下同)。除第二步产率稍差外,其余各步产率都较满意,其中II, VII, VIII 可不必分离直接用于下一步合成。

* 1983年1月27日收到。本文曾在第二十八届IUPAC高分子会议(美国Amherst, Mass, 1982年7月17日)上报告。

文献报道氢碘酸可直接转化聚合物中 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 为 $-\text{COOH}$ ^[5]. 由于 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 较 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Cl}$ 稳定, 以同样的条件及另用锡和盐酸为还原剂都不能实现类似的转化. 最近马敬骥等^[6]用亚硫酸钠及氢溴酸两步从全氟烷基磺酰氟制备全氟羧酸, 但未分离鉴定中间产物. 本文鉴定了产物 II, 发现亚磺酸钠盐易潮解, 故在反应 A 中采用亚硫酸钾得到较易纯化的亚磺酸钾 II. 而在反应 B 中采用氢碘酸-冰乙酸体系以避免 I 中的 $-\text{CF}_2\text{I}$ 基团发生卤素交换, 提高了产率.

在 B 的反应过程中有氟化氢、硫化氢、元素碘与硫的生成. 设想反应机理如下:



在反应 C 中用氯仿为共沸脱水剂, III 的酯化产率可达 93% (表 1). 此法也可用于其他含氟羧酸的酯化, 获得高产率.

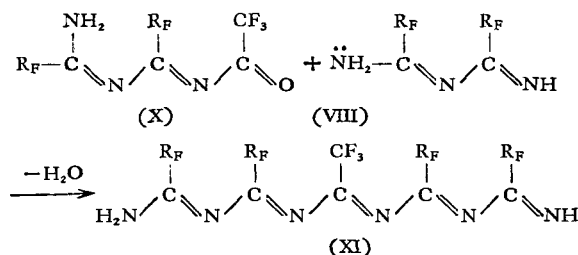
表 1 羧酸 III 的四种酯化法产率比较

酯化方法	反应温度	时间 (h)	产率 (%)
甲醇·III·浓硫酸法	回流	10	67
Nafion-H 树脂·III·甲醇法	回流	8	72
III 的钠盐·甲醇·浓硫酸法	回流	5	66
III·乙醇·氯仿共沸蒸馏法	回流	3-4	93

全氟酰胺一般在 180℃ 以上脱水, 才能保证产率, 但高温会引起碳碘键均裂. 所以在反应 E 中采用较低温并适当减压, VI 的产率达 85%. 因为全氟腈中氟基碳原子具有较大的亲电性, 它在 -45℃ 即可与液氨反应生成脘, 脘与未反应的腈继续生成亚脘脘.

反应 G 则慢得多, 这可能由于全氟烷基的空间位阻及强烈的诱导作用, 使 VII 分子中氮原子上的孤对电子亲核性远小于氨的缘故, 稍过量的脘有利于反应的进行.

在反应 H 中, 将反应粗产物经水处理, 可分离得到副产物 V 和全氟乙酰胺. 我们认为它们是从 VIII 的酰化产物 X 水解而成. 若此反应粗产物不经水处理, 则可分离得另一副产物 XI, 它是 X 与 VIII 分子间脱水的产物:



XI 对水非常敏感, 系由柱层析分离得到.

在反应 A、B、C、E 中主要副产物均为分子另一端 $-\text{CF}_2\text{I}$ 基团转化为 $-\text{CF}_2\text{H}$ 的同类

物。而在反应 D、F、G、H 中没有生成可检测到的相应副产物。这些副产物的生成机理有待进一步阐明。

实 验

温度计未经校正。红外光谱用 Carl Zeiss Specord 75 IR 型仪器测定。核磁共振用 Perkin Elmer R₃₂ 型仪测定, 90兆。¹H 以四甲基硅为内标, ¹⁹F 以三氟乙酸为外标, 按 $\delta_{\text{CFCl}_3} = \delta_{\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}} + 76.8$ 计算。紫外光谱用国产 710 型分光光度计测定。质谱用 JEOL D-300 及 Finnigan GC-MS-4021 型仪器测定。气液色谱采用氢火焰鉴定器。载体为 201 红色担体, 80—100 目。固定液: 阿匹宗(15%) 或聚全氟氧杂烷基三嗪(15%)。

5-碘-3-氧杂八氟戊亚磺酸钾(II)的单水化合物的制备

将 5-碘-3-氧杂八氟戊磺酰氯(I) 28.0 克(6.57mmole)、无水亚硫酸钾 30.6 克(194mmole) 及 35ml 水, 氮气鼓泡, 75—80°C 搅拌反应 8 小时。减压去水, 加入异丙醇 100ml, 回流搅拌半小时, 滤出不溶物, 滤液除醇得白色粉末 23.4 克, ¹⁹F-NMR 分析表明其中含 H(CF₂)₂O(CF₂)₂SO₂K 28%。以异丙醇重结晶得 17.5 克, 分离产率 57%。纯(II) 系白色针状结晶, 在 215°C 开始分解。

[分析]: C₄H₂O₄F₈IKS 计算值: F, 32.75; C, 10.35; H, 0.43; S, 6.90。实测值: F, 32.17, 32.28; C, 10.23, 10.08; H, 0.42, 0.47; S, 6.58, 6.50。

IR (氯化钾压片): 1010(S—O); 1200 附近(强组峰, C—F, 以下各化合物均有, 从略)厘米⁻¹。(氟油糊): 3400(中心值, 宽, O—H)。

¹⁹F-NMR 值 δ (甲醇溶液): 69.6 (t, 2F, ICF₂—); 85.3 (t-t, 2F, ICF₂CF₂O); 82.5 (t-t, 2F, OCF₂CF₂SO₂K); 133.2 (t, 2F, CF₂SO₂K)。

5-碘-3-氧杂六氟戊酸(III)的制备

方法 1: 将 46.4 克(0.10 mole) II, 50ml 冰乙酸, 80.5ml 55—57% 氢碘酸(约 0.60 mole) 加热到 120°C 搅拌反应 18 小时, 冷却后加亚硫酸氢钠饱和液使之褪色, 乙醚提取, 有机相以无水硫酸镁干燥后除乙醚, 再减压蒸馏得沸程为 48—80°C/1.0mm 的馏份, 为无色液体, 12.8 克。¹⁹F-NMR 分析表明其中含 H(CF₂)₂OCF₂CO₂H 25%, 加入少许五氧化二磷, 重蒸收得酸 III 为无色液体, b. p. 77—79°C/1.0mm 共 10.8 克, 产率 32%。 $n^{20} = 1.3850$, $d_4^{20} = 2.0735$ 。

中和当量: 理论值: 338, 实测值: 337。

[分析]: C₄H₂O₄F₆I 计算值: F, 33.73; C, 14.22; H, 0.30。实测值: F, 33.63, 33.19; C, 14.58, 14.64; H, 0.41, 0.43。

IR (液膜): 3400—2700(宽峰, OH), 1780(强, C=O), 1460(C—O) 厘米⁻¹。

¹⁹F-NMR δ 值(纯液体): 66.0(t, 2F, ICF₂), 87.0(t-t, 2F, ICF₂CF₂O), 79.9(t, 2F, OCF₂CO₂H)。

方法 2: 将 88.0 克 I(0.206mole), 108 克(0.684mole) 无水亚硫酸钾及 90ml 水, 氮气鼓泡, 75—80°C 反应 8 小时后, 加入 6N 盐酸 100ml, 用乙醚提取数次, 有机相除溶剂后加入 100ml 冰乙酸及恒沸点氢碘酸 161ml(约 1.20mole)。在 120°C 反应 16 小时, 处理同法 1, 收得 b.p 77—79°C/1.0mm 馏份 14.7 克, 无色液体, 产率为 21% (以磺酰氟计)。

5-碘-3-氧杂六氟戊酸乙酯 IV 的制备

158 克 III (0.467 mole), 105ml 无水乙醇与 105ml 氯仿放入 500ml 三颈瓶, 瓶上连接一个内径 9mm, 长 300mm 装有玻璃丝环填料的 Todd 柱及一个分液漏斗, 分馏头所收集的馏液直接导入分液漏斗内, 酯化生成的水收集在分液漏斗中, 下层的氯仿间断地放回三颈瓶, 3 小时后反应完毕, 蒸出氯仿及剩余的乙醇, 水洗数次得粗酯 165 克, 色谱分析表明其中含 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, 3%. 粗酯以硫酸镁干燥后重蒸收得 b. p81—83°C/32mm 馏份 158 克, 为无色液体, 产率 93%, $d_4^{20} = 1.8249$, $n_D^{20} = 1.3802$.

[分析]: $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{F}_6\text{I}$ 计算值: F, 31.14; C, 19.69; H, 1.38. 实测值: F, 31.05, 31.84; C, 19.50, 19.55; H, 1.39, 1.39.

IR(液膜): 2995—2880 (C—H), 1780 (强, C=O), 1470—1380 (C—H) 厘米⁻¹.

¹⁹F-NMR δ 值(纯液体): 66.4 (t, 2F, ICF_2), 87.5 (t-t, 2F, $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{O}$), 79.6 (t, 2F, OCF_2COOEt).

¹H-NMR δ 值(纯液体): 4.48 (q, 2H, OCH_2), 1.42 (t, 3H, CH_3), $^3J_{\text{H}\cdot\text{H}} = 7.5\text{Hz}$.

5-碘-3-氧杂六氟戊酰胺(V)的制备

向装有 280 克酯 IV (0.765 mole), 300ml 无水乙醚维持在 -10°C 的反应器通氨, 以色谱跟踪反应, 4 小时反应完全, 除去乙醚及生成的乙醇得粗酰胺 257 克. 以四氯化碳重结晶两次, 得有光泽片结晶, 熔点 68.5°C, 245 克, 产率 95%.

[分析] $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_6\text{IN}$ 计算值: F, 33.83; C, 14.26; H, 0.60; N, 4.16. 实测值: F, 33.80, 34.04; C, 14.18, 14.03; H, 0.61, 0.51; N, 3.87, 3.75.

IR(氯化钾压片): 3370, 3200 (NH_2), 1720 (强, C=O), 1640 (NH) 厘米⁻¹.

¹⁹F-NMR δ 值(乙醚): 68.7 (t, 2F, ICF_2), 87.7 (t-t, 2F, $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{O}$), 80.8 (t, 2F, $\text{OCF}_2\text{CONH}_2$)

5-碘-3-氧杂六氟戊腈(VI)的制备

将 245 克酰胺 V (0.727 mole) 与 174 克五氧化二磷 (1.23 mole) 拌匀, 加热到 100°C, 同时减压至 300 毫米汞柱, 维持 4 小时, 再 120°C, 180 毫米汞柱维持半小时, 在以干冰冷却的吸收器中收得粗腈 209.3 克, 色谱分析表明含 $\text{H}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CN}$ 1%, 常压精馏收得 b. p84.7—85.2°C/758mm 馏份 198 克, 系无色液体, 产率 85.3%, $d_4^{20} = 1.9578$, $n_D^{20} = 1.3527$.

[分析] $\text{C}_4\text{OF}_6\text{IN}$ 计算值: F, 35.74; C, 15.06; N, 4.40; 实测值 F, 35.34, 35.34; C, 15.36, 15.61; N, 4.36, 4.48.

IR(液膜): 2275 (强, C \equiv N) 厘米⁻¹.

¹⁹F-NMR δ 值(纯液体): 66.9 (t, 2F, ICF_2), 87.4 (t-t, 2F, $\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{O}$), 60.1 (t, 2F, OCF_2CN).

5-碘-3-氧杂六氟戊脒(VII)的制备

在无水条件下制备脒, 亚酰胺脒, 三嗪. 向 -50°C, 5ml 干燥液氨(约 0.20 mole)滴入脒 VI 10.0 克 (31.3 mmole) 反应 2 小时, 除氨得粘稠液体 10.2 克, 为无色粘稠液体, 产率 91%.

[分析] $\text{C}_4\text{H}_3\text{OF}_6\text{IN}_2$ 计算值: F, 33.93; C, 14.30; H, 0.90. 实测值: F, 33.58;

C, 14.21, 14.11; H, 0.90, 0.93.

IR (液膜): 3500, 3360, 3310, 3165 (N—H), 1670 (强, C=N), 1600, 1450 (NH) 厘米⁻¹.

¹⁹F-NMR δ 值(纯液体): 64.0(t, 2F, ICF₂), 84.4(t-t, 2F, ICF₂CF₂O), 74.9(t, 2F, OCF₂C $\begin{matrix} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$).

¹H-NMR δ 值(纯液体): 6.51 (宽, C $\begin{matrix} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$).

N-[5'-碘-3'-氧杂六氟戊亚胺基]-5-碘-3-氧杂六氟戊脒 (VIII) 的制备

向 -30°C 脒 VII 9.61 克 (28.6mmole) 的 20ml 无水二氯甲烷溶液滴入脒 VI 10.5 克 (32.9mmole), 自然升温到 20°C 并反应两天, 除溶剂并减压蒸馏, 收得 b. p60—63°C/0.1mm 馏份, 为无色粘稠液体, 17.3 克, 产率 92.6% (以脒计).

[分析] C₈H₃O₂F₁₂I₂N₃ 计算值: F, 34.81; C, 14.67; H, 0.46; N, 6.42. 实测值: F, 35.10, 35.11; C, 14.69, 14.80; H, 0.73, 0.79; N, 6.32, 6.22.

IR^[2] (液膜): 3490, 3340, 3160 (N—H), 1660, 1610 (强, C=N), 1530 (NH) 厘米⁻¹.

¹⁹F-NMR δ 值(纯液体): 64.4(t, 2F, ICF₂); 85.2(t-t, 2F, ICF₂CF₂O); 77.7(t, 2F, OCF₂C $\begin{matrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{matrix}$).

2-三氟甲基-4,6-二[4'-碘-2'-氧杂六氟丁基]-1,3,5-三嗪 (IX) 的制备

方法 1: 向 0°C 的 8.65 克 (13.2mmole) VIII 的 10ml 无水二氯甲烷溶液滴入 18.0 克 (85.8mmole) 三氟乙酸酐的 30ml 无水二氯甲烷溶液, 室温反应两天, 回收溶剂及未反应的三氟乙酸酐, 水洗, 硫酸钙干燥, 过滤并减压蒸馏得 IX, 为 b. p95—96°C/1.0mm 的无色油状液, 共 7.2 克, 产率 75%, $d_4^{20} = 2.1378$, $n_D^{20} = 1.3953$.

[分析] C₁₀O₂F₁₅I₂N₃ 计算值: F, 38.88; C, 16.39; N, 5.73. 实测值: F, 39.08, 39.44; C, 16.30, 16.07; N, 5.73, 5.72.

紫外光谱 λ_{\max} 值(正己烷:氯仿=2:1):254, 237 毫微米.

IR (液膜): 1560 (强, 三嗪环), 1420 (三嗪环)厘米⁻¹.

¹⁹F-NMR δ 值(纯液体): 66.1(t, 4F, ICF₂); 87.2(t-t, 4F, ICF₂CF₂O); 76.3(t, 4F, OCF₂-C $\begin{matrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{matrix}$); 73.9(s, 3F, CF₃).

以上 III—IX 中的全部 ICF₂CF₂OCF₂ 基团, $^1J_{\text{FF}} = 11\text{Hz}$, $^3J_{\text{FF}} = 5.5\text{Hz}$.

方法 2: 向 5.7ml (约 0.23 mole)维持在 -50°C 的无水液氨, 滴入 6.9 克脒 VI (21.6mmole) 并在 -40°C 维持 2 小时, 除氨加入 10ml 无水二氯甲烷, 于 -40°C 下再滴入脒 VI 7.6 克 (23.8mmole), 然后升至室温, 搅拌反应两天, 操作如方法 1, 得三嗪 10.3 克, 产率 65.1% (以第一次投料的脒计).

5-氢-3-氧杂八氟戊亚磺酸钾

系经盐酸, 氯处理转化为相应的磺酰氯而鉴定^[7]。

5-氢-3-氧杂六氟戊酸

制备 III 时, 分离到纯度为 85% X (杂质为 III), 沸程为 50—58°C/1.0mm, 无色液体。

IR (液膜): 3400—2700 (宽, OH), 1780 (强, C=O), 1460 (C—O) 厘米⁻¹

¹⁹F-NMR δ 值 (纯液体): 137.9 (d-t, 2F, HCF₂); 88.6 (t-t, 2F, HCF₂CF₂O); 78.8 (t, 2F, OCF₂CO₂H)。

5-氢-3-氧杂六氟戊酸乙酯

上述酯化产物或 III 酯化产物, 分别减压精密分馏均可收得 b. p 为 56—58°C/36mm 的 5-氢-3-氧杂六氟戊酸纯品, 为无色液体。

[分析] C₆H₆O₃F₆ 计算值: F, 47.48; 实测值: F, 47.27, 48.02。

IR (液膜): 2995—2880 (C—H), 1780 (强, C=O), 1470—1380 (C—H)。

¹⁹F-NMR δ 值 (纯液体): 141.7 (d-t, 2F, HCF₂), 90.6 (t-t, 2F, HCF₂eF₂O), 80.5 (t, 2F, CF₂COOEt)。

质谱: 241 [M + 1]; 101 [基峰, HCF₂CF₂], 167 [HCF₂CF₂OCF₂], 51 [HCF₂], 100 [C₂F₄], 73 [COOEt], 45 [OEt]。

5-氢-3-氧杂六氟戊腈

由 V 脱水产物中经精馏收得 5-氢-3-氧杂六氟戊腈纯品, b. p 35°C/758mm, 为无色液体。

[分析] C₄HOF₆N 计算值: C, 27.14; H, 0.57. 实测值: C, 26.71, 26.47; H, 0.35, 0.32。

IR (液膜): 3005 (弱, C—H), 2275 (强, C≡N)。

¹⁹F-NMR δ 值 (纯液体): 140.8 (d-t, 2F, HCF₂), 90.6 (t-t, 2F, HCF₂CF₂O), 59.5 (t, 2F, OCF₂CN)。

以上 HCF₂ 基团中 ¹J_{FH} = 52—55Hz。

三氟乙酰胺

制备三嗪的反应产物, 水洗后减压分馏, 当压力为 1.0mmHg, 顶温为 58—61°C 时, 发现在冷凝器中出现许多无色片状结晶, 用 F₁₁₃ 重结晶得有光泽的片状结晶三氟乙酰胺, 熔点为 75°C (文献值 74.5—75°C^[8])。经元素分析, 红外光谱 (压片) 与已知样品对照和鉴定。

付产物酰胺 V

制备三嗪时的反应产物水洗干燥后减压分馏, 收集 b. p 77—80°C/1.2mm 馏份, 为无色液体, 它在收集管线中凝成蜡状固体, 用四氯化碳重结晶后得白色针状结晶, 与已知样品混合熔点测试及红外指纹区谱线比较, 均证明是化合物 V。

化合物 XI

由制备三嗪 IX 方法 1 所得反应产物, 回收溶剂及三氟乙酰胺后, 不经水洗而在 60°C 以下减压保持 3 小时, 再经长 450mm, 内径 16mm, 填有 100—200 目硅胶的层析柱, 用正己烷: 氯仿=2:1 的混合溶剂洗脱, 先后各分得一无色粘稠液体, 前者 IR 及 ¹⁹F-NMR 均表明为三嗪 IX, 后者极易吸潮, 为化合物 XI。

板层析试验系用 Kieselgel 60G (Merck 产品) 硅胶涂板, 展开剂为正己烷, 氯仿 (2:1),

三嗪 IX 的 R_f 值为 0.69, 化合物 XI 的 R_f 值为 0.05.

[分析] $C_{18}H_3O_4F_{27}I_4N_6$ 计算值: F, 36.96; N, 6.06. 实测值: F, 36.97, 36.13; N, 6.08, 6.34.

IR (液膜): 3480, 3365, 3285, 3190(N-H), 1730, 1600 (C=N 及 C=O) 厘米⁻¹.

¹⁹F-NMR δ 值 (纯液体): 67.5 (t, 8F, ICF_2CF_2), 87.6 (t-t, 8F, ICF_2CF_2O), 80.5

(t, 8F, $OCF_2 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$), 78.5 (s, 3F, CF_3).

质谱: 1387 [M - 1], 227 [基峰, ICF_2CF_2], 100 [C_2F_4], 177 [ICF_2], 293 [$ICF_2CF_2OCF_2$].

致谢 感谢陈庆云教授在本工作中的有益讨论.

参 考 文 献

- [1] Griffin, W. R., *Rubber Chem. Technol.*, **1966**, 39, 1175.
- [2] Rosser, R. W., Korus, R. A., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 135.
- [3] Шелгаев, В. Н., *Высокомолек. Соуд.*, **1978**, Б10, 815.
- [4] 黄维垣, 黄炳南, 胡昌明, 高分子通讯, 1985, (1).
- [5] Seko, Maomi., Yamakoshi, Yasumichi., Miyauchi, Hirotsugu., Kimoto, Yosushi., *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 78 94, 289., *Chem. Abst.*, **1979**, 90, 24414x.
- [6] 马敬骥, 徐以霜, 王九思, 黄耀曾, 化学学报, **1981**, 39, 354.
- [7] Huang Weiyuan., Huang Bingnan., Hu Changming., *J. Fluorine Chem.*, **1983**, 23, 229.
- [8] Gilman, H., Jones, R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 1458.

STUDY ON THE SYNTHESIS OF POLYPERFLUOROTRIAZINE

I. The Synthesis of a Novel Di (ω -iodoperfluorooxaalkyl) s-Triazine Monomer

Huang Weiyuan, Huang Bingnan and Hu Changming

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In order to investigate synthetic route of polyperfluorotriazine elastomer, 2-trifluoromethyl-4,6-bis (4'-iodo-2'-oxa-hexafluorobutyl)-1, 3, 5-triazine (IX), a novel triazine monomer, was synthesized from 5-iodo-3-oxa-octafluoropentanesulfonyl fluoride (I) in eight-steps. I was reduced by potassium sulfite to the sulfinate (II), which was treated with hydriodic acid to yield 5-iodo-3-oxa-hexafluoropentanoic acid (III). Compound III was transformed to 5-iodo-3-oxa-hexafluoropentanenitrile (VI) through the corresponding ester IV and amide V. The desired product IX was prepared by acylationcyclodehydration of the imidoylamidine VIII, obtained by condensation of the nitrile VI with the amidine VII. The various methods for the esterification of perfluoro-carboxylic acid were studied and a possible mechanism for the transformation of perfluorosulfinate to the corresponding perfluorocarboxylic acid by hydriodic acid was proposed.