

芳杂环二腈及其聚合物

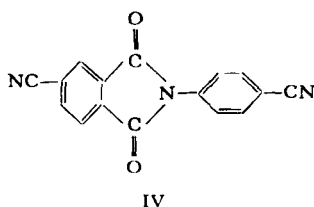
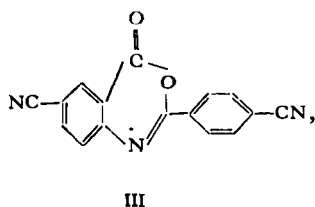
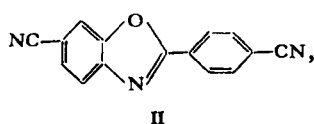
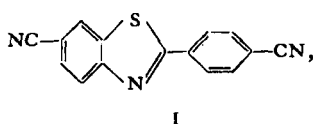
V. 含苯并噻唑、苯并噻嗪酮及苯二甲酰亚胺环的二腈的合成及聚合*

王瑾珍 黄志铿**

(中国科学院化学研究所)

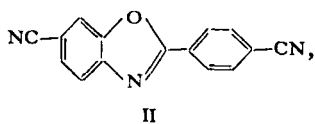
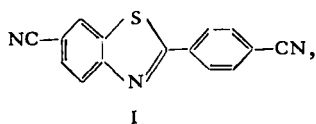
摘 要

合成了下列含苯并噻唑、苯并噻嗪酮及苯二甲酰亚胺环的二腈 II—IV:



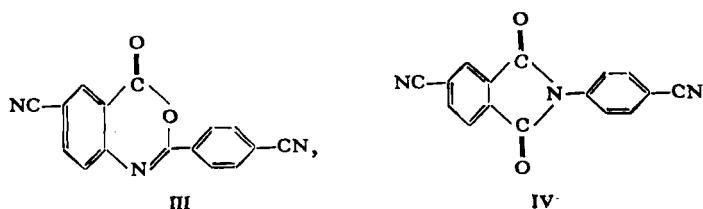
研究了它们的聚合反应,并与含苯并噻唑环的二腈 I 进行比较,结果表明 II 及 IV 的聚合速度与 I 相似,III 聚合得慢。II—IV 在相类似的聚合条件下所得聚合物的热氧化稳定性皆不及 I 的聚合物。

我们曾报道不同结构的芳香族二腈对聚合速度及所得聚合物的耐高温性能的影响^[1];也曾报道含苯并噻唑环的二腈的聚合物具有良好的热氧化稳定性^[2]。为了进一步阐明结构与二腈的聚合速度及所得聚合物的热氧化稳定性的关系,我们合成了与含苯并噻唑环的二腈 I 结构相类似的含苯并噻唑、苯并噻嗪酮及苯二甲酰亚胺环的二腈 II—IV。在



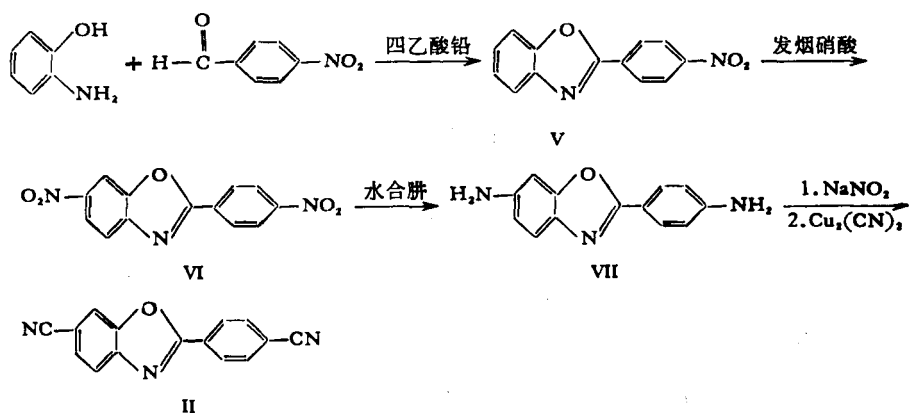
* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读,本刊于 1980 年 3 月 4 日收到。

** 翟文慧同志参加部分实验工作。

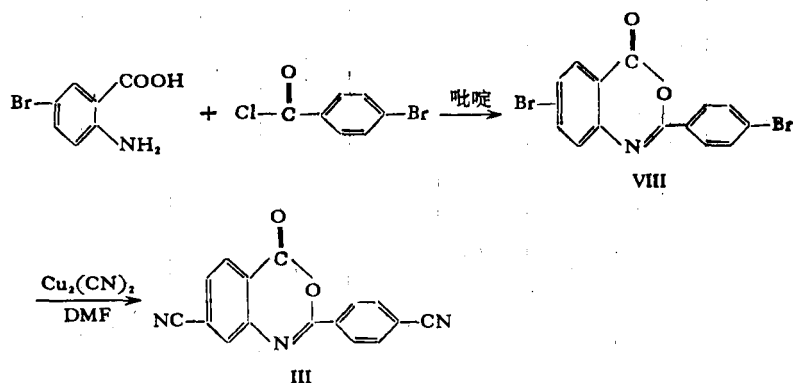


II 中与苯环相并的杂环含有氮及氧原子,与 I 相比较,仅将硫原子换以氧原子;在 III 中除含有氮及氧原子外,尚含有羰基;在 IV 中仅含氮原子及羰基。

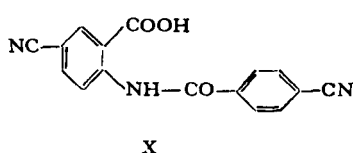
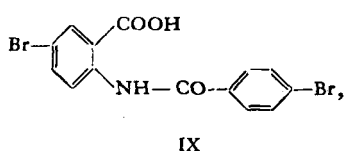
二腈 II 的合成文献已有报道^[3],系采用对位取代的邻羟基苯胺与对位取代的苯甲醛缩合而得,考虑到要取得前一种中间物较为困难,我们按下列途径比较方便的合成了二腈 II:



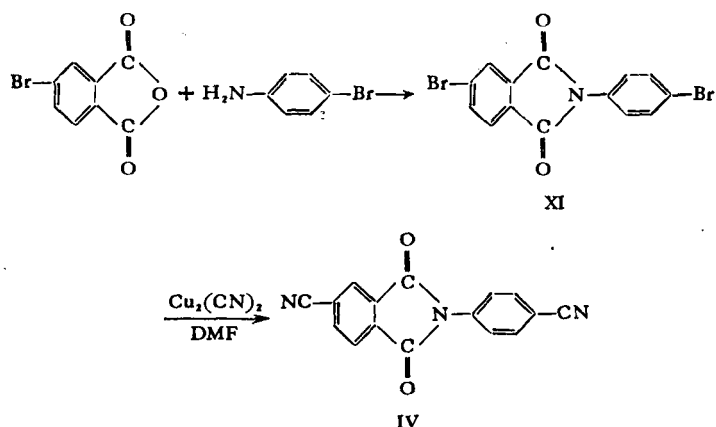
合成二腈 III 系先使 5-溴-2-氨基苯甲酸与对溴苯甲酰氯缩合成含苯并噁嗪酮环的二溴化合物 VIII, 然后与氰化亚铜作用即得 III:



在合成 VIII 时需用二克分子酰氯, 其中一克分子酰氯系作为闭环脱水之用^[4], 因此酰氯用量不足或吡啶中含水则只能得到未闭环的酰胺酸 IX. 同样苯并噁嗪酮环亦易于水解而开环, 在合成 III 时, 须用稀盐酸处理反应物, 致使所得的 III 不纯, 经红外光谱分析含有开环产物酰胺酸 X, 故在纯化时必须加入适量的五氧化二磷共融再升华方可得到 III 的纯产物。



合成二腈 IV 系将 4-溴邻苯二甲酸酐与对溴苯胺缩合生成含苯二甲酰亚胺环的二溴化合物 XI, 然后再转变为 IV:



现将二腈 II—IV 及未知的中间物的熔点及元素分析数据列于表 1, 并将 II—IV 中氰基的红外吸收峰亦列于同表。

表 1 二腈 II—IV 及若干中间物的熔点及元素分析

化合物	熔 点 (°C)	元 素 分 析 (%)								C≡N的 伸缩振动 (cm ⁻¹)
		C		H		N		Br		
		实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	
II	240—2	73.25 73.05	73.46	2.87 2.79	2.88	17.11 17.01	17.13			2230
III	312—4	70.74 70.68	70.33	2.65 2.56	2.58	15.45 15.40	15.38			2235
IV	265—6	70.13 69.94	70.33	2.46 2.45	2.58	14.91 15.09	15.38			2230
VIII	197—9	43.65 43.50	44.13	1.99 1.91	1.85	3.55 3.50	3.68	42.12 42.52	41.94	
IX	260	42.33 42.54	42.14	2.30 2.32	2.27	3.43 3.17	3.51	39.87 39.88	40.05	
XI	206—8	43.96 43.68	44.13	1.75 1.81	1.85	3.58 3.57	3.68	42.40 42.89	41.94	

参照二腈 I 聚合条件的研究^[2], 用 1.0% 氯化锌为催化剂, 在 300°C 将二腈 II—IV 进行聚合。结果表明二腈 II 与 IV 的聚合反应是正常的, 它们的聚合物的红外光谱显示氰基的吸收峰基本消失, 而分别在 1506、1354、811 cm⁻¹ 及 1510、1350、817 cm⁻¹ 出现属于对称三嗪环的新的强吸收峰^[2]。它们的聚合反应速度与二腈 I 相类似(见图 1)。但二腈 III

在此条件下非但聚合速度慢, 而它的聚合物的红外光谱在三个属于对称三嗪环特征吸收的区域亦并不出现明显的吸收峰。需加大氯化锌用量至 2.5%, 才在这三个区域出现吸收峰, 但其强度亦不及其它二腈的聚合物。为此, 我们试验了其它一些较为有效的催化剂^[4], 试图改善二腈 III 的聚合, 结果见表 2。表 2 表明用这些催化剂的聚合情况比氯化锌还要差些。值得提出的是在所有聚合物的红外光谱中还不同程度的在 $\sim 1670\text{cm}^{-1}$ 出现属于酰胺羰基的新的吸收峰, 这说明由于少量水(样品吸附或催化剂带入)的存在, 在这些 Lewis 酸催化下能使苯并噁嗪酮环开环, 这可能也是二腈 III 不能很好聚合的一个原因。

表 2 不同催化剂对二腈 III 的聚合结果

(聚合温度: 320° ; 聚合时间: 20 小时)

催 化 剂 (2.5%)	转化率(%)	聚合物的红外光谱 (cm^{-1})			
		氨基吸收峰 2235	对称三嗪环的吸收峰 1510 1357 821		
ZnCl_2	92	弱	中	中	弱
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90	中	中	中	弱
$\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	86	中	弱	弱	很弱
AlCl_3	82	强	弱	弱	很弱
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$	71	强	很弱	无	无

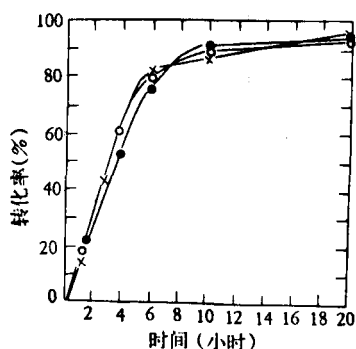
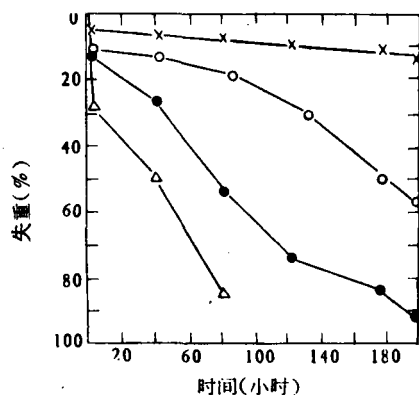


图 1 二腈 II 与 IV 的聚合反应速度

氯化锌用量: 1.0%; 聚合温度: 300°

—○—II; —●—IV; —×—I

图 2 聚合物在空气中的恒温 (371°C) 失重

氯化锌用量: III 为 2.5%, 余为 1.0%; 聚合

温度: 300° ; 聚合时间: 40 小时

—○—II; —△—III; —●—IV; —×—I

测定了所得聚合物在 371° 在空气中 200 小时的失重, 并与二腈 I 进行比较, 结果见图 2。图 2 可看出二腈 II—IV 在相类似的聚合条件下所得聚合物的热氧化稳定性皆比二腈 I 的聚合物差。

曾试图改变催化剂以改善所得聚合物的热氧化稳定性, 结果见表 3。从结果中可看出对二腈 II 而言, 其它催化剂皆不及氯化锌; 而对二腈 IV 而言, 仅是以 2.5% 氯化亚锡为催化剂时, 所得聚合物的热氧化稳定性有所改善, 但仍不及二腈 I 的聚合物。从中还可知,

洗去聚合物中的催化剂,失重仅是略有减少,说明热氧化稳定性不好主要不是由于存于其中的催化剂引起的。此外也看到以氯化钴为催化剂的聚合物的热氧化稳定性是很差的,这与其他二腈的聚合物的结果亦是一致的^[1,2]。

表 3 不同催化剂对聚合物的热氧化稳定性的影响
(聚合温度: 300℃; 聚合时间: 40 小时)

二 腈	催 化 剂	催化剂用量 (%)	371℃ 空气中的失重 (%)		
			3 小 时	100 小时	200 小时
I	ZnCl ₂	1.0	8.4	11	15
II	ZnCl ₂	1.0	8.9	23	56
	ZnCl ₂	1.0	8.9*	20*	49*
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	1.0	11.5	90 (64 小时)	
	SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.0	13.9**	21**	23**
	CH ₃ -  -SO ₃ H·H ₂ O	2.5	16.9**	25**	33**
IV	ZnCl ₂	1.0	13.9	61	91
	ZnCl ₂	1.0	15.4*	41*	75*
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	1.0	16.3	77	
	SnCl ₂ ·2H ₂ O	1.0	1.4**	43**	84**
	SnCl ₂ ·2H ₂ O	2.5	12.0	23	39
	SnCl ₂ ·2H ₂ O	2.5	11.7*	19*	31*
	CH ₃ -  -SO ₃ H·H ₂ O	2.5	14.8	58	89
	CH ₃ -  -SO ₃ H·H ₂ O	5.0	11.4	64	90 (156 小时)

* 洗去聚合物中的催化剂。

** 样品在测试条件下熔融或粘结,因此所得失重数据偏低。

实 验 部 分

2-(对硝基苯基)-6-硝基苯并噻唑 (VI)

按文献^[5]将邻羟基苯胺与对硝基苯甲醛作用得到 2-(对硝基苯基)苯并噻唑 (V)。然后参照文献^[5]硝化 2-苯基苯并噻唑的方法将 V 1.0 克溶于 5 毫升发烟硝酸中,在室温放置半小时,倒入冷水中,将所得固体物以冰乙酸复结晶,得产物 1.0 克,产率 84%,熔点 198—200℃。文献^[6]系以 2-羟基-5-硝基苯胺与对硝基苯甲酰氯缩合而得,熔点 198—200℃。

2-(对氨基苯基)-6-氨基苯并噻唑 (VII)

参照文献^[7]用水合肼作为还原剂。VI 5 克、活性炭 0.7 克、三氯化铁 0.07 克及乙醇 30 毫升共搅拌加热至回流,慢慢滴加水合肼 10 克,继续加热回流 6 小时,趁热过滤,得产物 1.7 克,产率 43%,熔点 194—5°。文献^[6]系以 Raney 镍为催化剂加氢还原而得,熔点

194—5°.

2-(对氰基苯基)-6-氰基苯并噻唑(II)

将 VII 3.9 克与 15 毫升浓盐酸及 23 毫升水相混, 冷至 -8°C, 慢慢加入 2.1 克亚硝酸钠溶于 6 毫升水的溶液。重氮化完毕后, 在 0°C 以下用 5% 氢氧化钠溶液中和, 然后将此溶液慢慢滴入沸腾的 2.4 克氰化亚铜、4.5 克氰化钠和 60 毫升水的混合液中, 加完后再沸腾 1 小时。将粗产物真空升华得产物 2 克, 产率 47%, 熔点 240—2°C。文献报导^[3]熔点 245°C。

2-(对溴苯基)-6-溴苯并噻唑酮(VIII)

将 5-溴-2-氨基苯甲酸(按文献^[8]制得) 5 克(0.023 克分子)溶于 75 毫升无水吡啶中, 加入对溴苯甲酰氯 10 克(0.046 克分子), 振荡 5 分钟, 立即出现大量白色固体。放置 25 分钟后, 倾入水中, 滤出沉淀, 洗涤, 以丙酮复结晶, 得产物 6.5 克, 产率 74%, 熔点 197—9°。

若在未干燥的吡啶中先加入对溴苯甲酰氯, 再加入 5-溴-2-氨基苯甲酸, 则得到 2-(对溴苯甲酰胺基)-5-溴苯甲酸(IX), 熔点 260°C。将 IX 加 30% 的五氧化二磷一起共融加热, 然后倾入冷水中, 所得固体复结晶后仍得 VIII。

2-(对氰基苯基)-6-氰基苯并噻唑酮(III)

VIII 1.9 克、氰化亚铜 1.2 克及二甲基甲酰胺^[9] 10 毫升共加热回流 5 小时。反应物以三氯化铁和稀盐酸混合液处理, 得粗产物 1.4 克。真空升华后得产物的熔点为 260—290°C, 红外谱图在 1670 cm^{-1} 有吸收峰, 证明其中有开环产物 X。将上得粗产物混以 30% 五氧化二磷加热升华, 可得纯产物 0.7 克, 产率 51%, 熔点 312—4°C。

N-对溴苯基-4-溴邻苯二甲酰亚胺(XI)

将 4-溴邻苯二甲酸酐(按文献^[10]制得) 2.84 克和对溴苯胺 2.58 克在 30 毫升冰乙酸中加热回流 1 小时, 趁热过滤, 滤液冷后得白色粉末, 以冰乙酸复结晶, 得产物 2.5 克, 产率 52%, 熔点 206—8°。

N-对氰基苯基-4-氰基邻苯二甲酰亚胺(IV)

XI 2 克、氰化亚铜 1.6 克及二甲基甲酰胺 10 毫升共加热回流 6 小时。反应物以三氯化铁和稀盐酸混合液处理, 得粗产物 1.3 克, 真空升华得产物 1 克, 产率 70%, 熔点 265—6°C。

二腈的聚合

将二腈与一定量的催化剂共研混, 装入玻璃管中, 通氩气置换空气后封闭, 置入一定温度的加热炉中, 反应一定时间后取出。

聚合物中二腈单体含量的测定及聚合物恒温下失重的测定同文献^[2]。

致谢: 元素分析由曲冠芝、石宝琴、冯广琴等同志测定; 由顾菊瑛同志作红外光谱分析。

参 考 文 献

- [1] 黄志镗、欧玉春, 高分子通讯 1978(1), 1。
- [2] 黄志镗、王立本、王瑾珍、张淑英, 高分子通讯, 1979(4), 224。
- [3] Stephens, F. F., Bower, J. D., *J. Chem. Soc.*, 1950, 1722; Bower, J. D., Stephens, F. F., Wibberley, D. G., *ibid.*, 1950, 3341。
- [4] Bain, D. I., Smalley, R. K., *J. Chem. Soc.*, C, 1968, 1593。

- [5] Stephens, F. F., Bower, J. D., *ibid.*, **1949**, 2971.
 [6] CIBA Ltd., *Neth. Appl.*, 6610295; *Chem. Abstr.*, **67**, 91687b(1967).
 [7] 平岛恒亮, 真锅修, 日本化学会志, **43**, 1223(1975).
 [8] Wheeler, A. S., Oates, W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 770(1910).
 [9] Friedman, L., Shechter, H., *J. Org. Chem.*, **26**, 2522(1961).
 [10] Waldmann, H., *J. Prakt. Chem.*, **126**, 65(1930).

THE AROMATIC AND HETEROCYCLIC DINITRILES AND THEIR POLYMERS

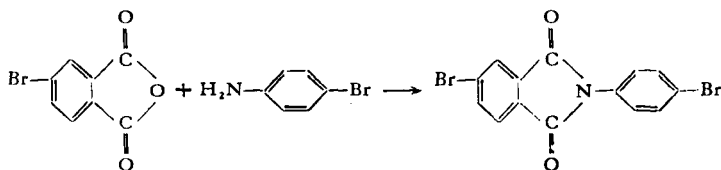
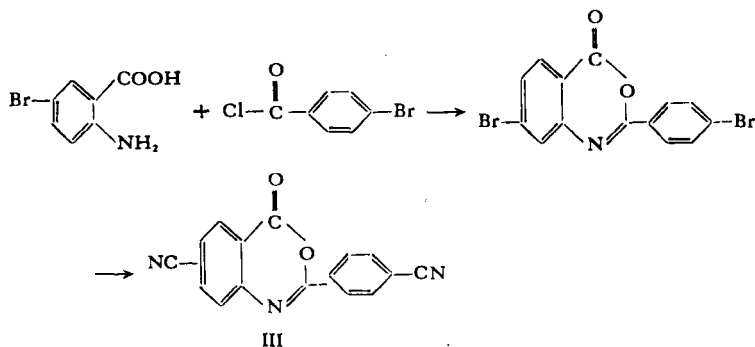
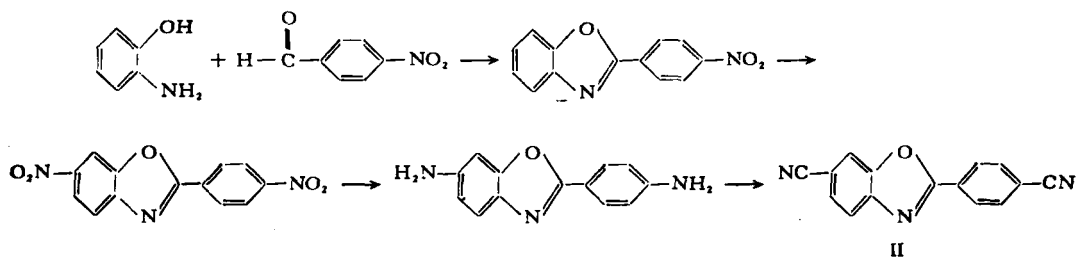
V. THE SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF THE DINITRILES WITH BENZOXAZOLE, BENZOXAZINONE AND PHTHALIMIDE RINGS

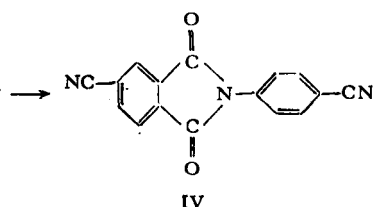
Wang Jinzhen and Huang Zitang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

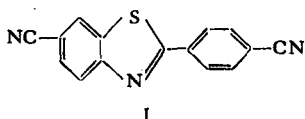
ABSTRACT

In order to elucidate the relationship between the structure of the dinitriles and the polymerization rate and the oxidative thermal stability, the dinitriles with benzoxazole, benzoxazinone and phthalimide rings were synthesized by the following routes:





The polymerization rate of these dinitriles was investigated and compared with that of the dinitrile I. The results indicated that the



polymerization rate of the dinitrile II with benzoxazole ring and IV with phthalimide ring was similar to that of the dinitrile I with benzothiazole ring at 300°C and using 1.0% of zinc chloride as the catalyst. The infra-red spectrum of the polymers from II and IV showed a S-triazine structure with the characteristic absorptions at 1506, 1354, 811 cm^{-1} and 1510, 1350, 817 cm^{-1} , respectively, and the disappearance of the nitrile absorption at ca. 2230 cm^{-1} . But the dinitrile III with benzoxazinone ring polymerized much slowly at the same conditions.

The isothermal weight loss at 371°C in air during 200 hours of the polymers from these dinitriles was measured and compared with that of the dinitrile I. The results indicated that the oxidative thermal stability of the polymers from the dinitriles II-IV was inferior to that of the dinitrile I.