

УДК 547.678:6/01

СИНТЕЗ 2-МЕТОКСИ-4,6-БИС(*n*-КАРБОКСИФЕНОКСИ)-S-ТРИАЗИНА И ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Г. М. ПОГОСЯН, И. А. АСАТУРЯН и В. Н. ЗАПЛИШНЫЙ

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

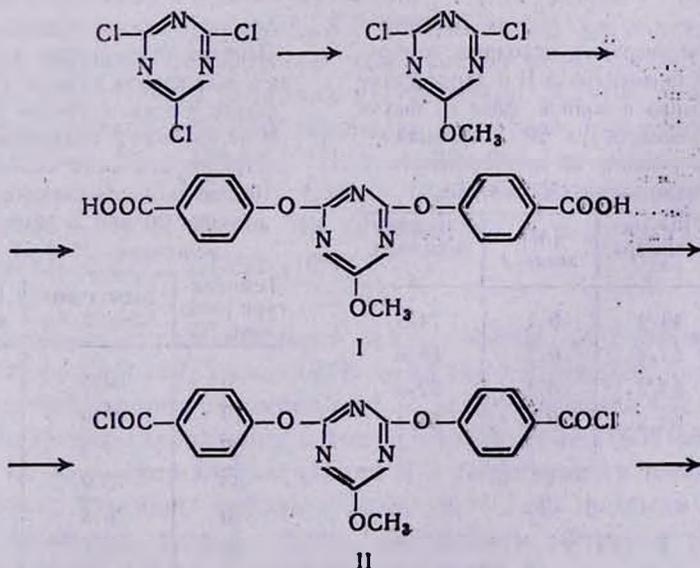
Поступило 10 XII 1975

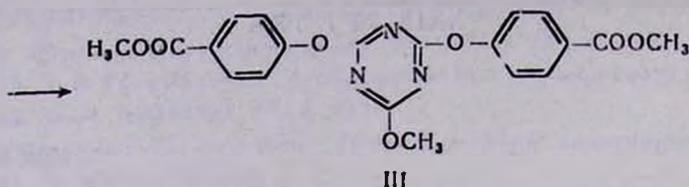
Осуществлен синтез 2-метокси-4,6-бис-(*n*-карбоксифенокси)-симм-триазина, его хлорангидрида и диметилового эфира. Изучена межфазная поликонденсация указанного хлорангидрида с этиленгликолем, этилендиамином и гидрохиноном, а также некоторые свойства полученных полимеров.

Табл. 3, библиограф. ссылок 5.

Введение симметричного триазинового цикла в полимерные цепи приводит к повышению термостойкости полимеров [1]. Представлялось интересным сочетать триазиновый цикл с ароматическими кольцами с карбоксильными группами, чтобы проследить влияние указанных систем на процесс поликонденсации и свойства образующихся при этом полимеров.

С этой целью нами синтезированы 2-метокси-4,6-бис-(*n*-карбоксифенокси)-симм-триазин, его хлорангидрид, диметиловый эфир и изучена поликонденсация хлорангидрида II с этиленгликолем, этилендиамином и гидрохиноном на границе раздела фаз по схеме





2-Метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазин (I) был получен конденсацией 2,4-дихлор-6-метокси-симм-триазина с 4-оксифеновой кислотой в присутствии едкого натра. Хлорангидрид II получили взаимодействием I с хлористым тиоилом, а диметилловый эфир III — действием метанола на хлорангидрид II в присутствии триэтиламина.

Межфазную поликонденсацию проводили контактом раствора хлорангидрида II в хлороформе с водно-щелочными растворами этиленгликоля, этилендиамина и гидрохинона при энергичном и постоянном перемешивании. На примере поликонденсации хлорангидрида II и этилендиамина исследована зависимость выхода полимера от концентрации исходных веществ в каждой фазе (табл. 1) и от температуры (табл. 2) при эквимольном соотношении компонентов (1:1). Из данных табл. 1 видно, что наибольший выход полиамида наблюдается при концентрации исходных веществ $[M] = 0,1$ моль/л, из табл. 2 — в изученных условиях оптимальной температурой является 20—30°.

Для первичной характеристики полученных полимеров определяли их характеристические вязкости ($[\eta]$) (с помощью вискозиметра Уббелюде) в диметилформамидных растворах полимеров при 20° и температуры плавления в капиллярах (табл. 3). Все полученные полимеры представляют собой белые порошки, не растворимые в обычных органических растворителях и растворимые в диметилформамиде, *m*-крезоле и муравьиной кислоте.

Таблица 1

Влияние концентрации исходных компонентов $[M]$ хлорангидрида II в хлороформе и этилендиамина в водной фазе на выход полимера; температура 20°С, продолжительность реакции 30 мин., скорость перемешивания 1500 об/мин

$[M]$, моль/л	Выход полимера, %	$[M]$, моль/л	Выход полимера, %
0,006	46,9	0,1	74,0
0,012	53,4	0,2	68,0
0,025	59,2	0,4	62,4
0,05	66,3	0,6	54,4

Таблица 2

Влияние температуры на взаимодействие хлорангидрида II в хлороформе и этилендиамина в водной фазе на выход полимера; концентрация исходных компонентов 0,1 моль/л, продолжительность реакции 30 мин., скорость перемешивания 1500 об/мин

Температура реакции, °С	Выход полимера, %	$[\eta]$ полимера, дл/г
0	26,3	—
10	61,5	0,16
20	71,9	0,16
30	75,0	0,18
40	70,8	0,17
50	70,1	0,17

Экспериментальная часть

Цианурхлорид [3], этиленгликоль, этилендиамин, гидрохинон [4] и 4-оксибензойная кислота [5] были очищены согласно указанным литературным источникам. 2,4-Дихлор-6-метокси-симм-триазин синтезировал по [2].

2-Метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазин (I). К 24,5 г (0,136 моля) 2,4-дихлор-6-метокси-симм-триазина в 200 мл ацетона при энергичном перемешивании прикапали 37,7 г (0,272 моля) 4-оксибензойной кислоты в 200 мл 2,7 *n* раствора едкого натра, поддерживая температуру реакционной смеси не выше 20°. Смесь при этой температуре перемешивали еще 1,5—2 часа, затем отогнали ацетон и остаток подкислили соляной кислотой до pH 1. Образовавшийся белый осадок отфильтровали, промыли холодной водой и высушили в вакуум-эксикаторе при 50—60°. Получено 43 г (82,4%) I с т. пл. 249—251° (из смеси диоксана-вода, 1:5). Найдено %: С 56,58; Н 3,66; N 11,25, $C_{18}H_{13}N_3O_7$. Вычислено %: С 56,39; Н 3,41; N 10,96. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C-C, C-N}$ 1590—1610; $\nu_{Ar-COON}$ 1690; $\nu_{-OH \text{ кнсл.}}$ 3100—3400.

Хлорангидрид 2-метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазина (II). Смесь 10 г (0,026 моля) I и 37,2 г (0,31 моля) хлористого тионила кипятят 6—8 час. После удаления избытка хлористого тионила остаток вылили в стакан с петролевым эфиром. Выпавший белый осадок отфильтровали и перекристаллизовали из смеси бензол-гексан (1:2). Получено 8,72 г (80,0%) II с т. пл. 149—151°. Найдено %: С 51,54; Н 2,85; N 9,75; Cl 16,70. $C_{18}H_{11}N_3Cl_2O_5$. Вычислено %: С 51,21; Н 2,63; N 10,0; Cl 16,87. ИК спектр, cm^{-1} : $\nu_{C-C, C-N}$ 1590—1605; ν_{C-Cl} 1760.

Диметиловый эфир 2-метокси-4,6-бис-(*p*-карбоксифенокси)-симм-триазина (III). К смеси 25 мл метанола, 4 г триэтиламина при интенсивном перемешивании прикапали 5 г (0,0115 моля) хлорангидрида II в 20 мл хлороформа, поддерживая температуру реакционной массы 40°. Смесь кипятят 4 часа, отогнали растворители, остаток разбавили водой, отфильтровали, промыли петролевым эфиром и высушили на воздухе. Получено 3,8 г (78,4%) III, т. п. 88—90° (из смеси ацетон-вода, 1:2). Найдено %: С 58,58; Н 4,31; N 10,11. $C_{20}H_{17}N_3O_7$. Вычислено %: С 58,37; Н 4,16; N 10,28. ИК спектр, cm^{-1} : ν_{C-O-C} 1120—1160; ν_{C-CR} 1741; $\nu_{C-C, C-N}$ 1580—1600.

Межфазная поликонденсация хлорангидрида II с этиленгликолем, этилендиамином и гидрохиноном. В пробирку с мешалкой, капельной воронкой и термометром поместили 0,1 М водно-щелочной раствор гликоля, диамина или гидрохинона и при перемешивании (1500 об/мин) прикапали 1,0 М раствор хлорангидрида II в хлороформе в течение 10 мин. Полученные полимеры отфильтровали, тщательно промыли последовательно метанолом, теплой водой, диэтиловым эфиром и высушили в вакууме при 40—45° до постоянного веса (табл. 3).

Свойства полимеров на основе хлорангидрида II

Второй компонент	Выход полимера, %	[η] полимера, дЛ/г	Т. пл. полимера, °С	N, %		ИК спектр, ν , см ⁻¹
				найдепо	вычислено	
Этиленгликоль	56	0,08	118—122	9,97	10,26	—C—O—C—, 1120—1195 C=C, C=N, 1570—1605 —C=O, 1750
Гидрохинон	64	0.12	165—170	8,98	9,18	C=C, C=, 1563—1600 —C=O 1761 —C—O—C— 1198,
Этилендиамин	74	0,19	165—170	16,96	17,19	C=C, C=N, 1560—1589 —C=O, 1655 >N—H, 3260

2-ՄԵԹՕՔՍԻ-4,6-ԲԻՍ-(Պ-ԿԱՐՔՕՔՍԻՖԵՆՕՔՍԻ)-Տ-ՏՐԻԱԶԻՆԻ
ԵՎ ԵՐԱ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Գ. Մ. ՊՈԳՈՍՅԱՆ, Ի. Հ. ԱՍԱՏՈՒՐՅԱՆ և Վ. Ն. ԶԱՊԼԻՇՆԻ

Իրականացված է նշված բոլորանհիդրոլիտի միջֆազ պոլիկոնդենսացիան էթիլենգլիկոլի, էթիլենդիամինի և հիդրոքինոնի հետ: Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների որոշ հատկություններ:

SYNTHESIS OF 2-METHOXY-4,6-bis-(p-CARBOXYPHENOXY)-*symm*-TRIAZINE AND PREPARATION OF POLYMERS ON ITS BASIS

G. M. POGHOSSIAN, I. H. ASSATURIAN and V. N. ZAPLISHNI

Synthesis of the title compound (I), its acid chloride (II) and dimethyl ester (III) has been carried out. I was obtained by condensation of 2,4-dichloro-6-methoxy-*symm*-triazine with 4-hydroxybenzoic acid in the presence of NaON. II was synthesised by interaction of I with thionyl chloride, while III was prepared by the interaction of methanol with II in the presence of triethylamine.

Interphase polycondensation of II with ethylene glycol, ethylene diamine and hydroquinone was realised. Properties of synthesised polymers have been studied too.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. Шухан, А. Бенц, И. Петрополус, Хим. и технол. полимеров, 19, № 8, 13 (1962);
Д. Ф. Кутепов, М. Ф. Вуйсимаа, Пласт. массы, № 12, 49 (1970).
2. G. R. Dudley, G. T. Thurston, F. C. Schaefer, H. H. Dagfrid, G. H. Clarence,
A. Pierrepont, J. Am. Chem. Soc., 2986 (1951).
3. Bellstein, Lieb. Ann., 116, 357 (1960).
4. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963,
стр. 107, 142, 151.
5. Синтез орг. препаратов, ИЛ, М., 1949, сб. 2, стр. 391.