

УДК 547.867.6+547.869.2

СИНТЕЗ ДИАМИНОВ РЯДА ФЕНОКСАТИИНА И ФЕНОТИАЗИНА

Е. Л. ВУЛАХ, В. Н. КНЯЗЕВ, В. Н. ДРОЗД, Л. В. АИСТОВА

(Кафедра органической химии)

Изучены и разработаны удобные препаративные методы получения гетероциклических диаминов — перспективных мономеров в производстве высокотермостойких полимеров.

Гетероциклические диамины, содержащие сульфонильную группу, являются перспективными мономерами, используемыми для синтеза высокотермостойких полимеров [10, 13]. Цель данной работы — разработка удобных препаративных методов получения двух гетероциклических диаминов этого класса — 2,8-диаминофеноксатин-10,10-диоксида (I) и 3,7-диаминофенотиазин-5,5-диоксида (II). Один из наиболее стандартных методов синтеза ароматических аминов заключается в восстановлении соответствующих нитропроизводных, поэтому на предварительном этапе нами были выбраны удобные подходы к синтезу 2,8-динитрофеноксатин-10,10-диоксида (III) и 3,7-динитрофенотиазин-5,5-диоксида (IV).

Впервые о возможности нитрования феноксатина в положения 2 и 8 с одновременным окислением атома серы до сульфонильной группы упоминается в работе [14]. Нитрование проводили в ледяной уксусной кислоте нитрующей смесью при 3,5-часовом кипячении. Соединение (III) было получено с выходом 30 % в виде желтых кристаллов после кристаллизации из уксусной кислоты с т. пл. 283—286°. Оно может быть получено также при нитровании феноксатин-10,10-диоксида, но с меньшим выходом. Позднее в литературе были описаны примерно те же условия нитрования феноксатина с выходом 35 %, т. пл. 275—277° [13]. Однако, на наш взгляд, наиболее* удобные условия нитрования феноксатина описаны в работе [10]. При нитровании нитрующей смесью; приготовленной из 65 % азотной и серной кислот, в условиях комнатной температуры получен 2,8-динитрофеноксатин-10-оксид (V), т. пл. 270° (из ДМФА), вы-

ход — 77 %, а в результате нитрования с избытком той же нитрующей смеси при температуре 80—90° — диоксид (III), т. пл. 283—285°, выход — 52 % [10]. Наши исследования тем не менее показали, что нитрование в указанных условиях, правда, при использовании не 65 %, а 63 % азотной кислоты, позволяет получать соответствующий оксид (V) с выходом 82 %, содержащий лишь незначительную примесь диоксида (III). Однако диоксид может быть получен с хорошим выходом при дальнейшем окислении оксида и использовании широко известного и удобного метода окисления органических сульфидов и сульфоксидов до сульфонов — перекисью водорода в уксусной кислоте (схема 1).

Дальнейшее восстановление динитропроизводного (III) до диамина (I) проводили цинком в соляной кислоте [14] и каталитически над никелем Ренея [10, 13]; по нашему мнению, наиболее чистый диамин образуется при восстановлении нитросоединения двухлористым оловом в спирте [1].

Можно было ожидать, что 3,7-динитрофенотиазин или его окисленные по атому серы производные (сульфоксид или сульфон) могут быть получены аналогично динитропроизводным феноксатина — прямым нитрованием фенотиазина. И действительно, еще в 1884—1885 гг. появилось сообщение о возможности нитрования фенотиазина нитрующей смесью и образования в этом случае 3,7-динитрофенотиазин-5-оксида (VII) [2, 3, 9]. В более поздней работе [7] отмечается, что выход вещества с т. пл. 258—265° достигает 82 %, при экстракции ацетоном выход снижается на 16 %, но т. пл. повышается до 268—269°.

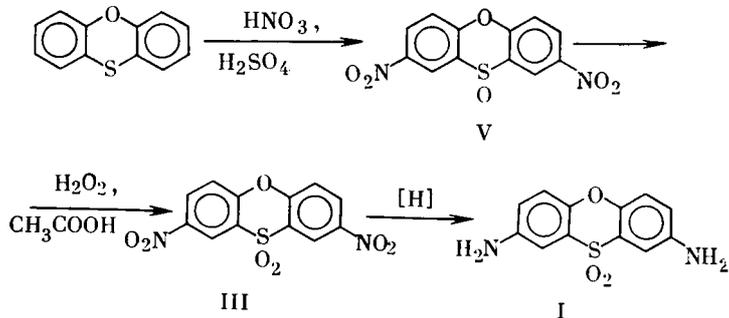
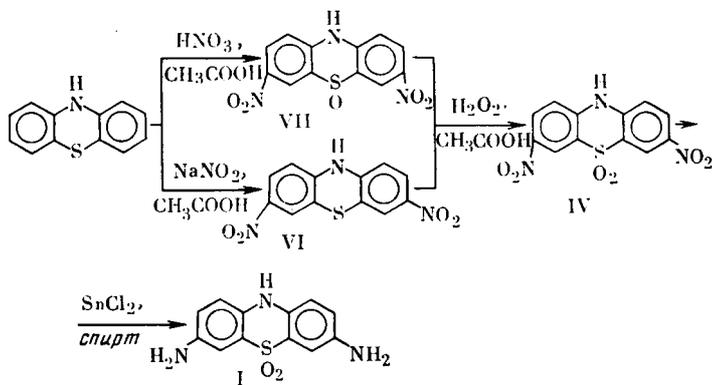


Схема 1.



Однако, как показали исследования румынских химиков, в данном случае оксид (VII) загрязнен другими изомерными динитропроизводными; для получения более чистого продукта ими было предложено нитрование не фенотиазина, а его сульфоксида — фенотиазин-5-оксида [15]. Поэтому более реальным казался путь, заключающийся во взаимодействии катион-радикала фенотиазина с нитрит-ионом, причем катион-радикал, в свою очередь, образуется при окислении фенотиазина непосредственно в реакционной среде тем же нитрит-ионом, что в конечном итоге приводит к получению динитропроизводного (VI) [4, 5]. Соединение (VI) может быть получено при взаимодействии 4-нитро-2-меркаптоанилина с 2,4-динитрохлорбензолом [11], но с препаративной точки зрения этот путь, несомненно, менее удобен, чем предыдущий. Окисление динитропроизводного (VI) до оксида (VII) (т. пл. 309—310°, желтые иглы) можно провести азотной кислотой в растворе уксусной, выход — 65 % [4]; дальнейшее окисление перекисью водорода в уксусной кислоте [4, 8, 12] дает диоксид (IV) с т. пл. 377—378°, выход — 85—87 %; то же вещество может быть выделено путем прямого нитрования фенотиазин-5,5-диоксида, выход — 35 % [4].

Однако недавно появились сведения, согласно которым достаточно чистый 3,7-динитрофенотиазин-5-оксид (VII) все-таки может быть получен при прямом нитровании фенотиазина в среде уксусной кислоты [15]; при проверке этой работы достаточно чистое соединение (VII) получено нами с выходом 69 %, т. пл. 303—305°, при окислении которого перекисью водорода в уксусной кислоте диоксид (IV) выделяется с выходом 88 %, т. пл. 375—377° (схема 2).

3,7-Диаминофенотиазин-5,5-диоксид (II) был затем синтезирован нами при восстановлении динитропроизводного (IV) двуххлористым оловом в спиртовой среде [1]; ранее о получении этого диамина путем восстановления двуххлористым оловом в соляной кислоте и сульфидом аммония в растворе аммиака сообщалось в работе [6] без указания констант диаминина.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР всех соединений сняты на приборе «Varian XL-100», ИК-спектры — на спектрофотометре «Specord 75JR», электрон-

ные спектры — на спектрофотометре «Hitachi EPS-3T». Хроматографирование в тонком слое проводили на силуфоле «UV-254».

2,8- Динитрофеноксатиин - 10 - оксид (V). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 25 мл концентрированной H_2SO_4 и при перемешивании добавляли порциями 12,5 г феноксатиина, к полученной смеси темно-синего цвета при 20—30° — по каплям нитрующую смесь, приготовленную из 63 % азотной (31,5 мл) и концентрированной H_2SO_4 (12,5 мл) кислот. Содержимое колбы нагревали при 82°, перемешивая, в течение 12 ч. К полученной суспензии при охлаждении льдом и перемешивании прибавляли 30 мл ледяной воды (температура в колбе должна быть не выше 30°), выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, ацетоном (3×25 мл) и сушили. Получено 15,6 г (81,5 %) сульфоксида (V), после кристаллизации из водной CH_3COOH т. пл. 272—274°. Rf 0,07

(СНС13). Найдено, %: С 46,51; Н 1,94. M⁺ (масс-спектрометрически здесь и далее) 306. $C_{12}H_6N_2O_6S$. Вычислено, %: С 47,06; Н 1,96. M 306.

В ИК-спектре (таблетка KBr) имеется интенсивная полоса поглощения при 1050 cm^{-1} , характерная для сульфоксидов; 1350 и 1540 cm^{-1} — симметричные и антисимметричные валентные колебания нитрогрупп. Электронный спектр (ацетонитрил), $\lambda_{мане}$ (lge): 225 нм (4,40), 276 плечо (4,02) и 310 нм (4,24). Спектр ПМР (DMCO — d_6): H^{4,6} 7,98 м. д., дублет; H^{3,7,7} 8,69, квадруплет; H^{1,9} 9,17 м. д., дублет; J_{3,4} = J_{6,7} = 10 Гц; J_{1,3} = J_{7,9} = 2,5 Гц.

2,8 - Динитрофеноксатиин - 10, 10 - диоксид (III). К кипящей взвеси 12,5 г сульфоксида (V) в 120 мл ледяной CH_3COOH при перемешивании прибавляли 13 мл 30 % H_2O_2 и кипятили 5 ч, затем еще 25 мл H_2O_2 и продолжали кипятить 4 ч. К кипящему раствору по каплям добавляли 40 мл воды, смесь охлаждали при перемешивании до комнатной температуры. На следующий день продукт отфильтровывали, промывали на фильтре метанолом и высушивали. Получено 12,3 г (93,5 %) сульфона (III), после кристаллизации из ледяной CH_3COOH т. пл. 285—286°. Найдено, %:

С 45,02; Н 1,82. M⁺ 322. $C_{12}H_6N_2O_7S$. Вычислено, %: С 44,72; Н 1,86. M 322.

В ИК-спектре (таблетка КВг) имеются интенсивные полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний SO_2 -группы при 1180 и 1278 см^{-1} , симметричных и антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп при 1350 и 1548 см^{-1} . Электронный спектр (ацетонитрил), $\lambda_{\text{макс}}$ с (Ige): 222 нм (4,43), 280 (4,01) и 305 нм (4,20). Спектр ПМР (ДМСО $—d_6$): $\text{H}^{4,6}$ 8,03 м. д., дублет; H^{M} 8,69, квадруплет; $\text{H}^{1,9}$ 8,90 м. д., дублет; $\text{J}_{3,4} = \text{J}_{6,7}$ Гц $\text{J}_{1,3} = \text{J}_{7,9} = 2,5$ Гц.

2,8 - Диаминофеноксатин - 10, 10-диоксид (I). В трехгорлую колбу объемом 500 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 16,1 г сульфона (III), 112,8 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 200 мл этилового спирта. Смесь нагревали в токе азота при 82° 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры суспензию выливали в двухлитровый стакан, добавляли 125 г мелкодробленного льда и при перемешивании нейтрализовали бикарбонатом натрия, сначала твердым (75 г), а затем 5 % водным раствором (35 г в 665 мл H_2O) до pH 8. Оставляли на 1 ч, отфильтровывали осадок, трижды промывали дистиллированной водой (3×100 мл), высушивали. Продукт экстрагировали горячим ацетоном (3×150 мл). Растворитель удаляли в вакууме, продукт сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Получено 10 г (77 %) диамина (I), т. пл. 244°. Для дополнительной очистки продукт растворяли при небольшом нагревании в 15 мл ДМФА и постепенно при перемешивании добавляли 100 мл этилового спирта, высаживая диамин в виде мелкокристаллического, слегка желтоватого осадка, который отфильтровывали, промывали холодным этиловым спиртом и высушивали. Выход очищенного диамина (I) 8,44 г (65 %), т. пл. 248—249°. Найдено, %:

C 55,14; H 3,74. $\text{M}^+ 262$. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$. Вычислено, %: C 54,95; H 3,74. M 262.

В ИК-спектре (таблетка КВг) наблюдаются интенсивные полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний сульфонильной группы при 1140 и 1280 см^{-1} , колебаний ароматических колец при 1490 и 1630 см^{-1} , валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ при 1265 см^{-1} , неплоских деформационных колебаний двух смежных атомов водорода ароматического кольца при 820 см^{-1} , симметричных и антисимметричных валентных колебаний NH_2 -группы при 3420 и 3510 см^{-1} и колебаний связанной группы NH при 3280 см^{-1} . Спектр ПМР (ДМСО $—d_6$): $\text{H}^{1,9,7,01}$ м. д., дублет; H^{M} 6,91, дублет дублетов; $\text{H}^{4,6,7,12}$ м. д., дублет; $\text{J}_{113} = \text{J}_{1,9} = 2,6$ Гц; $\text{J}_3 = \text{J}_e = 9$ Гц.

Сигнал протонов 1CH_2 -групп наблюдается в виде уширенного синглета при 5,42 м. д. Отношение интенсивностей равно соответственно 1 : 1 : 1 : 2.

2. Раствор 20 г сульфона (III) в 300 мл теплого ДМФА и 5 г никеля Ренея помещали в автоклав, продували водородом и затем при давлении водорода 10132,5 к Па и температуре 50° гидрировали 5 ч. В результате разгрузки, фильтрования, удаления растворителя в вакууме и обработки водой получали 12,2 г (70 %) диамина (I). После очистки хроматографированием на колонке с Al_2O_3 (элюент бензол—ацетон, 1:1) вы-

ход диамина 11,0 г (68 %), а после перекристаллизации из смеси ДМФА и этанола (1:5) — 8,5 г (53 %), т. пл. 246—248°.

3. В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 3,4 г сульфона (III), 40 мл этилового спирта и 45 мл концентрированной HCl . К перемешиваемой суспензии порциями в течение 2 ч добавляли 16 г активированного цинкового порошка, реакционную смесь кипятили 2 ч, в течение которых исходный сульфен полностью растворился. Добавляли еще 10 мл HCl и 5 г цинкового порошка (в две порции с интервалом в 30 мин) и продолжали кипятить еще 5 ч. Горячий бесцветный раствор фильтровали для отделения от непрореагировавшего цинка и после охлаждения до комнатной температуры помещали в холодильник. На следующий день осадок отфильтровывали, суспендировали в воде (20 мл), нейтрализовали водным раствором NaOH , затем осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Продукт экстрагировали горячим ацетоном (3×10 мл), растворитель упарили. Получено 1,94 г (70 %) диамина (I), т. пл. 244—247°. После дополнительной очистки, как описано в методе 1, выход диамина 1,5 г (54 %), т. пл. 248,5—249,5°.

3,7 - Динитрофенотиазин (VI). К отфильтрованному раствору 10 г фенойтиазина в 100 мл CHCl_3 и 20 мл ледяной CH_3COOH при комнатной температуре и перемешивании в течение 15 мин порциями добавляли 10 г NaNO_2 , затем с интервалом 1 ч две порции по 10 мл ледяной CH_3COOH . Через 2 ч осадок отфильтровывали, промывали ледяной CH_3COOH , метанолом, водой и снова метанолом. Получено 5,75 г (40 %) 3,7-динитрофенотиазина (VI), красно-коричневые кристаллы с т. пл. 282—285°. Rf 0,53 (бензол—ацетон, 7 : 3). Для получения аналитического образца 1 г полученного продукта (VI) растворяли в 100 мл ДМФА, раствор отфильтровывали и при перемешивании добавляли 50 мл ледяной CH_3COOH . Выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из 15 мл ДМФА. Получено 0,55 г продукта (VI) в виде золотисто-коричневых игольчатых кристаллов, т. пл. 286—287°. Найдено, %: C 50,16; H 2,55. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$. Вычислено, %: C 49,81; H 2,45.

В ИК-спектре (таблетка КВг) имеются интенсивные полосы поглощения симметричных и антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп при 1330 и 1510 см^{-1} , деформационных колебаний групп CNO при 745 см^{-1} , ароматических колец при 1500, 1588 и 1620 см^{-1} и колебаний NH -группы при 3360 см^{-1} . Электронный спектр (ацетонитрил), $\lambda_{\text{макс}}$ (Ige): 235 (4,46), 309 (4,50) и 465 нм (4,09). Спектр ПМР (ДМСО $—d_6$): $\text{H}^{1,9,6,7,4}$ м. д., дублет; $\text{H}^{2,8}$ 7,88, дублет дублетов; $\text{H}^{4,6,7,9}$ м. д., дублет; $\text{J}_{1,2} = \text{J}_{8,9} - 10$ Гц; $\text{J}_{211} = \text{J}_{618} = 3$ Гц. Отношение интенсивностей 1 : 1 : 1.

3,7 - Динитрофенотиазин-5-оксид (VII). В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 10 г свежеперекристаллизованного фенойтиазина и 400 мл ледяной CH_3COOH . К образовавшейся при перемешивании суспензии добавили 100 мл HNO_3 (d 1,40) и через 1 ч выпавший осадок отфильтровывали, трижды промывали CH_3COOH , дважды этанолом и высушива-

ли. Получено 10,1 г (66 %) сульфоксида (VII). Из маточного раствора на следующий день отделяли еще 0,4 г вещества. Общий выход 10,5 г (69 %), после кристаллизации из CH_3COOH т. пл. 303—305°. Rf 0,25 (бензол—ацетон, 7:3). Найдено, %: N 13,90. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_{5,8}$. Вычислено, %: N 13,77.

В ИК-спектре (таблетка KBr) наблюдаются интенсивные полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп при 1330 и 1510 cm^{-1} , валентных колебаний сульфоксидной группы при 1015 cm^{-1} , группы CNO при 744 cm^{-1} , колебаний ароматических колец при 1490, 1595 и 1630 cm^{-1} , неплоских деформационных колебаний двух смежных атомов водорода ароматического кольца при 830 cm^{-1} и группы NH фенотиозиновой системы при 3360 cm^{-1} . Спектр ПМР (ДМСО — d_6): $\text{H}^{1,9}$ 7,64 м. д., дублет; $\text{H}^{2,8}$ 8,44, дублет дублетов; $\text{H}^{4,6,8,85}$ м. д., дублет; $\text{J}_{1,2} = \text{J}_{8,9} = 9$ Гц; $\text{J}_{2,4} = \text{J}_{6,8} = 2,7$ Гц. Отношение интенсивностей 1:1:1.

3,7-Динитрофенотиазин - 5,5 - диоксид (IV). 1. К суспензии 5,8 г 3,7-динитрофенотиазина (VI) в 100 мл ледяной CH_3COOH при перемешивании добавляли 5 мл 30 % H_2O_2 , нагревали при 60—70° в течение 30 мин и добавляли 5 мл H_2O_2 . Кипятили при перемешивании 4 ч и затем вновь добавляли 5 мл H_2O_2 и продолжали кипятить 5 ч. К смеси медленно при перемешивании приливали 15 мл воды, охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали, промывали ледяной CH_3COOH и метанолом, высушивали. Получено 5 г (78 %) сульфона (IV), желтые кристаллы, т. пл. 371—375°, после кристаллизации из ДМСО т. пл. 375—377°. Rf 0,33 (бензол—ацетон 7:3). Найдено, %: C 45,13;

H 2,24. M^+ 321. $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$. Вычислено, %: C 44,86; H 2,18. M 321.

В ИК-спектре (таблетка KBr) наблюдаются интенсивные полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний нитрогрупп при 1355 и 1533 cm^{-1} , симметричных и антисимметричных валентных колебаний SO_2 -группы при 1150 и 1310 cm^{-1} , деформационных колебаний групп CNO при 742 cm^{-1} , колебаний ароматических колец при 1510, 1590 и 1620 cm^{-1} и группы NH при 3400 cm^{-1} . Электронный спектр (ацетонитрил), $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 221 (4,53), 254 плечо (4,01), 290 плечо (3,68) и 368 нм (4,29). Спектр ПМР (ДМСО — d_6): H^{1-9} 7,61 м. д., дублет; $\text{H}^{2,8}$ 8,52, дублет дублетов; $\text{H}^{4,6}$ 8,68 м. д., дублет; $\text{J}_{b2} = \text{J}_{8,9} = 9,3$ Гц; $\text{J}_{2,4} = \text{J}_{6,8} = \text{J}_{2,4}$ Гц. Отношение интенсивностей 1:1:1.

2. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, поме-

щали 6 г сульфоксида (VII) и 885 мл ледяной CH_3COOH . К кипящему раствору дважды с интервалом 2 ч добавляли порции по 132 мл 30 % H_2O_2 и продолжали кипятить еще 4 ч. На следующий день выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Получено 5,5 г (88 %) сульфона (IV) с теми же физико-химическими характеристиками, что и при использовании метода 1.

3,7 - Диаминофенотиазин - 5,5 - диоксид (II). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали 1,6 г сульфона (IV), 11,3 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и добавляли 20 мл концентрированной HCl. Смесь нагревали в токе азота, температура бани 105—110°, при перемешивании в течение 4,5 ч. После охлаждения до комнатной температуры суспензию выливали на лед и при внешнем охлаждении льдом нейтрализовали водным раствором KOH до pH 7,5. Через 30 мин суспензию выливали на фильтр (№ 4) и через 1 ч осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали. Продукт экстрагировали горячим ацетоном (3×40 мл), ацетон упаривали, остаток растворяли в 50 мл 10 % HCl, добавляли 1,5 г активированного угля и кипятили 30 мин. После охлаждения уголь отфильтровывали, а раствор постепенно при перемешивании нейтрализовали водным раствором KOH до слабощелочной среды. Выпавший продукт отфильтровывали, промывали водой, небольшим количеством этанола и высушивали. Выход диаминна (II) 0,7 г (54 %). После перекристаллизации из этанола получено 0,5 г (40 %) продукта в виде крупных зеленых кристаллов с т. пл. 329—330° с разл. (при быстром плавлении). Найдено, %: C 55,43; H 4,23.

M^+ 261. $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$. Вычислено, %: C 55,15; H 4,25. M 261.

В ИК-спектре (таблетка KBr) наблюдаются полосы симметричных и антисимметричных валентных колебаний сульфониольной группы при 1110 и 1290 cm^{-1} , колебаний ароматических колец при 1500, 1586 и 1620 cm^{-1} , валентных колебаний связи $\text{C}_{\text{ар}} - \text{N}$ при 1250 cm^{-1} , симметричных и антисимметричных валентных колебаний NH_2 -группы при 3420 и 3520 cm^{-1} и NH-группы фенотиозинового ядра при 3380 cm^{-1} . Электронный спектр (ацетонитрил), $\lambda_{\text{макс}}$ (lge): 225 (4,53), 290 (4,12) и 382 нм (3,86). Спектры ПМР (ДМСО — d_6): H_{AG} — мультиплет в области 6,94 м. д., протоны аминогрупп — широкий синглет при 5,09, группы NH фенотиозинового ядра — синглет при 9,83 м. д. Соотношение интенсивностей 6:4:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bellamy F. D., Ou K. — *Tetrahedron Lett.*, 1984, vol. 25, N 8, p. 839. — 2. Bernthsen A. — *Ber.*, 1884, Bd. 17, S. 611. — 3. Bernthsen A. — *Ann.*, 1885, Bd. 230, S. 73. — 4. Bodea C., Raileanu M. — *Studii si Cercetari chim., Fil. Cluj*, 1957, vol. 3—4, p. 303; C.A., 1960, vol. 54, 22657h. — 5. Bodea C., Silberberg I. A. — *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1968, vol. 9, p. 322. — 6. Ciocca B., Canonica L. — *Bol. ist. sieroterap. milanese*, 1944, vol. 23, p. 81; C.A., 1946, vol. 40,

3119². — 7. Driscoll J. S., Nealey R. H. — *J. Heterocycl. Chem.*, 1965, vol. 2, p. 272. — 8. Jain S. K., Mital R. L. — *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, p. 1456. — 9. Kehrman F., Nossenko O. — *Ber.*, 1913, Bd. 46, S. 2809. — 10. Künzel H. E., Bentz F., Wolf G. D. a.o. — *Makromol. Chem.*, 1970, vol. 138, p. 223. — 11. Mital R. L., Jain S. K. — *J. Chem. Soc. (C)*, 1969, p. 2148. — 12. Mital R. L., Jain S. K. — *Indian J. Chem.*, 1971, vol. 9, p. 539. — 13. Niu-

ше К., Накаичи К., Toda F. a. o. — 15. Raileanu M. — Rev. Chim. (RSR),
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 1980, 1982, vol. 33, p. 1102.
vol. 18, p. 2163. — 14. Nobis J. F., Blar-
dine Ily A. J., Blaney D. J. — J. Am.
Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 3384,—

Статья поступила 10 июля 1985 г.

SUMMARY

Convenient preparative methods for obtaining heterocyclic diamines — promising monomers in producing polymers with high heat resistance — have been studied and developed.