ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIII, № 11, 1970

УДК 678.7444.422+678.744.532

СИНТЕЗ ПОЛИВИНИЛ-β-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОБУТИРАЛЯ ОБМЕННОЙ РЕАКЦИЕЙ МЕЖДУ β-N,N-ДИМЕТИЛАМИНОДИМЕТИЛБУТИРАЛЕМ и ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТОМ

Л. З. КАЗАРЯН, К. Ц. ТАГМАЗЯН и Ц. Х. ВАРДАНЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 V 1969

Показано, что при взаимодействии β-N,N-диметиламинодиметилбутираля (АБ) с поливинилацетатом (ПВА) в присутствии хлористого водорода (в качестве катализатора) в среде метанола имеют место реакции переацеталирования и переэтерификации с образованием поливиниламинобутиралей. Установлено, что в зависимости от условий проведения реакции (температурный режим, концентрация катализатора, продолжительность реакции) образуются поливиниламинобутирали с разным содержанием в них азота (0,2—6%).

Синтезированы β-N,N-диметиламино-, β-пирролидино- и β-морфолинодиметилбутирали.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 21.

Известно, что волокна на основе поливинилового спирта, содержащие 0,2—0,7% азота, по свойствам близки к натуральной шерсти и способны окрашиваться [1—7]. Волокна с указанными свойствами получаются либо добавлением к исходному поливиниловому спирту заранее синтезированных поливиниламиноацеталей [8—12], либо введением во взаимодействие с аминоацеталями готового волокна из поливинилового спирта [13—17]. Показано [18], что при взаимодействии поливинилацетата с ацеталями алифатических альдегидов в присутствии каталитического количества диметилсульфата имеет место обменная реакция, в результате которой получаются поливинилацетали с хорошими выходами.

Интересно было выяснить возможность протекания аналогичной реакции между поливинилацетатом и диалкиламинодиалкилацеталями.

Настоящее сообщение посвящено синтезу поливинил-β-N,N-диметиламинобутираля обменной реакцией между АБ и ПВА в присутствии хлористого водорода. Изучалась скорость реакции в зависимости от продолжительности реакции при различных концентрациях катализатора и температуры. Скорость реакции определялась содержанием аминобутиральных групп (рис. 1, 2).

Строение полимера доказано данными ИК спектрального анализа. В полимере имеются гидроксильные—ОН (3400 $см^{-1}$) и ацетальные —СОС— (1055—1100 $см^{-1}$) [21] группы. В спектре отсутствуют частоты, характерные для ацетатных групп.

На рисунке I приведено изменение скорости аминоацеталирования в зависимости от продолжительности реакции при различных концентрациях хлористого водорода (соотношение ПВА к АБ 2:1, температура реакции 62±0,1°). Полученные данные указывают, что при увеличении продолжительности реакции содержание аминобутиральных групп в полимере возрастает. С целью установления зависимости скорости реакции от концентрации катализатора были поставлены опыты при концентрациях хлористого водорода: 10, 20, 35, 45 и 55 мол. % последнего относительного АБ. Из полученных результатов следует, что скорость реакции возрастает с увеличением концентрации катализатора. Значительное увеличение скорости наблюдается при концентрации катализатора до 45 мол. %, дальнейшее ее повышение не оказывает существенного влияния на увеличение скорости. Так, при 12-часовой продолжительности при концентрации катализатора 10 мол. % содержание аминобутиральных групп составляет 28,27 мол. %; при 20 мол. %—43, 14 мол. %; при 35 мол. %—54,4 мол. %; при 45 мол. %—59,19 мол. %; а при 55 мол. % лишь 60,11 мол. %.

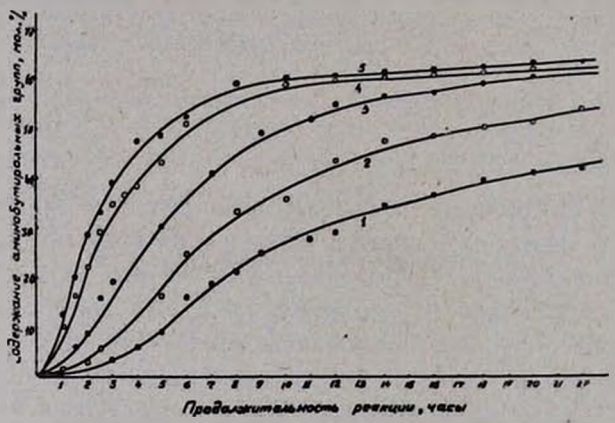

Рис. 1. Зависимость глубины аминоацеталирования от продолжительности реакции: соотношение ПВА к АБ 1:1; $t=62°$, HCl/АБ: 1—10 мол. %; 2—20 мол. %; 3—35 мол. %; 4—45 мол. %; 5—55 мол. %.

Как следует из рисунка 1 (кр. 3, 4, 5), содержание аминобутиральных групп (в зависимости от концентрации катализатора и продолжительности) вначале увеличивается быстро, достигая 58 мол. % и далее до 63—64 мол. % медленно.

Кинетические кривые (рис. 2) показывают, что повышение температуры приводит к увеличению скорости реакции.

Синтез β-N,N-диалкиламинодиметилбутиралей осуществлен по прописи [19—20] с той разницей, что выделение аминобутиралей из реакционной смеси производится осаждением ледяной уксусной кислотой.

$$CH_3CHClCH_2CH(OR)_2 + 2HN(R')_2 \longrightarrow (R')_2NHC(CH_3)CH_2CH(OR)_2 + (R')_2NH\cdot HCl$$

В таблице приведены характеристики синтезированных нами аминоацеталей. Их строение подтверждено данными ИК спектра, В спектрах получено интенсивное поглощение в области 1030—1170 $см^{-1}$, свидетельствующее о наличии характерных ацетальных СОС-групп [21].

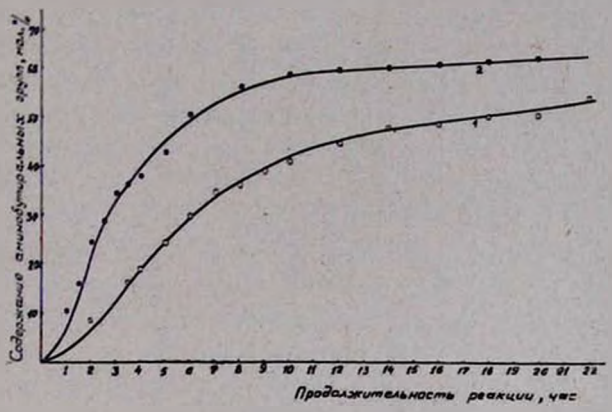

Рис. 2. Зависимость глубины аминоацеталирования от продолжительности реакции: соотношение ПВА к АБ 2:1; HCl: АБ 45 мол. %, температура: 1 — 52°; 2 — 62°.

Экспериментальная часть

18,763 *г* (0,12 моля) заводского поливинилацетатного лака (сухой остаток 55, содержание мономера 1,3, кислотность 0,053%, вязкость 8,42 *сп*) растворяют в 70 *мл* метанола, добавляют 9,66 *г* (0,06 моля) свежеперегнанного АБ и 30 *мл* метанола, содержащего 2,409 *г* (0,066 моля) хлористого водорода. Смесь нагревается при постоянном перемешивании и с того момента, когда температура достигает 62°, через определенные промежутки времени в течение 22 часов отбираются пробы для определения в них содержания азота. Отобранная проба взвешивается, нейтрализуется рассчитанным количеством едкого кали, растворенного в метаноле. Фильтрацией отделяется осадок (хлористый калий), выпавший из нейтрализованной пробы после 10-минутного кипячения. Полимер из фильтрата выделяется осаждением эфиром и высушивается в вакууме до постоянного веса. Бесцветный хлопьевидный полимер гигроскопичен, хорошо растворяется при комнатной температуре в воде, в низших спиртах (C_1—C_5), гликоле, диметилформамиде.

Содержание аминобутиральных групп определяется по содержанию азота: титрованием водного раствора полимера кислотой в присутствии метилоранжа.

Остальные опыты проводились в аналогичном порядке с той разницей, что изменялись концентрация катализатора и температура реакции.

Аминоацетали	Выход, %	Т. кип., °С/*мм*
$(CH_3)_2NCH(CH_3)CH_2CH(OCH_3)_2$	45,2	61/10
	47,4	84/5
	45,4	99/3

* М найдено по содержанию азота.

Таблица

n_D^{20}	d_4^{20}	Формула	MR_D		M*	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
1,4080	0,9013	$C_8H_{12}O_2N$	45,60	46,30	161,87	161,21
1,4500	0,9636	$C_{10}H_{21}O_2N$	52,80	53,40	187,82	187,385
1,4540	1,0138	$C_{10}H_{21}O_3N$	55,70	55,04	204,4	203,389

Синтез β-N,N-диметиламинодиметилбутираля. Смесь 45 *г* (1 моля) диметиламина, растворенного на холоду в 100 *мл* метанола, 76 *г* (0,5 моля) свежеперегнанного β-Cl-диметилбутираля и 75 *г* (0,5 моля) безводного йодистого натрия нагревается в металлической бомбе при 90—95°. По истечении 30 часов из реакционной смеси отгоняется метанол. К остатку прибавляется 60 *г* (1 моля) ледяной уксусной кислоты. Выпавшая соль отделяется отсасыванием, промывается абсолютным эфиром, и при охлаждении растворяется в концентрированном растворе водной щелочи. Выделившийся аминобутираль экстрагируется эфиром. После сушки и удаления эфира получено 34,8 *г* (43%) β-N,N-диметиламинодиметилбутираля с т. кип. 61°/10 *мм*; d_4^{20} 0,9013; n_D^{20} 1,4080; MR_D 45,60, вычислено 46,30; М 161,87, вычислено 161,21. ИК спектр свидетельствует о наличии ацетальной (1030—1160 $см^{-1}$) группы.

Синтез β-пирролидинодиметилбутираля. Опыт проводился аналогично предыдущему с той разницей, что реакция осуществлялась при перемешивании при атмосферном давлении. Описанным путем синтезирован также β-морфолинодиметилбутираль.

ՊՈԼԻՎԻՆԻԼ-β-N,N-ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ՍԻՆԹԵԶ ԴԻՄԵԹԻԼԱՄԻՆԱԴԻՄԵԹԻԼԲՈՒՏԻՐԱԼԻ ԵՎ ՊՈԼԻՎԻՆԻԼԱՑԵՏԱՏԻ ՄԻՋԵՎ ԸՆԹԱՑՈՂ ՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅՈՎ

Լ. Ջ. ՊԱՋԱՐՅԱՆ, Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Ծ. Խ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Յուցց է տրված, որ մեթանոլի միջավայրում քլորաջրածնի ներկայությամբ β-N,N-դիմեթիլամինադիմեթիլբուտիրալի և պոլիվինիլացետատի փոխադրմամբ տեղի է ունենում վերացնտալման և վերաէսթերացման ռեակցիա, որի հետևանքով բարձր ելքերով ստացվում են պոլիվինիլամինաբուտիրալներ։ Հաստատված է, որ նայած ռեակցիայի պայմանների, ստացվում են տարբեր պարունակությամբ՝ 0,2—6% ազոտ պարունակող պոլիվինիլամինաբուտիրալներ։

Վերոհիշյալ ռեակցիայի կինետիկայի ուսումնասիրության համար սինթեզել ենք β-N,N-դիմեթիլամինա-, β-պիրոլիդինա- և 3-մորֆոլինադիմեթիլբուտիրալներ։

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яп. пат., J., 7910 ('55) 26/X [C. A., 52, 740c (1958)].
2. Пат. США, 2890927, 16/VI 1959 [C. A., 54, P 11503i (1960)].
3. Пат. ФРГ, 1006384, 18/IV 1957 [C. A., 54, 2775a (1960)].
4. Англ. пат. 893833, 27/V 1959 [C. A., 54, P 916g (1960)].
5. Яп. пат., J. 8116 (60) 29/VI [C. A., 57, P 7485d (1962)].

6. Англ. пат., 896244, 16/V 1962 [C. A., 57, 10069l (1962)].
7. Пат. США, 3142532, 28/VII 1964 [C. A., 62, 5378h (1965)].
8. *M. Matsumoto*, J. Pol. Sci., 23, 617, 634 (1957).
9. Яп. пат., J. 3319¹ (56), 7/V [C. A., 51, P 10921g (1957)].
10. *E. Taeotsu, M. Hasaka*, Chem. High. Pol., 1958, 15, 155, 186—190.
11. Яп. пат., J. 1665 ('58), 11/III [C. A., 52, P 21144b (1958)].
12. *T. Eguchi, M. Matsumoto*, Kobunshi kagari, 15, 1865, 1957 [C. A., 54, 954c (1960)].
13. Яп. пат., J. 10368 ('57), 12/XII [C. A., 52, 21143d (1958)].
14. Яп. пат., J. 7363 ('55), 14/X [C. A., 52, P 740a (1958)].
15. Яп. пат., J. 10889 ('60), 10/VIII [C. A., 55, 8881c (1961)].
16. Пат. США. 2960384, 15/XI 1960 [C. A., 55, 12873n (1961)].
17. Яп. пат., J. 15390 ('60), 14/X [C. A., 55, 4002a (1961)].
18. *Л. З. Казарян, Т. О. Запросян*, Изв. АН АрмССР, ХН, 13, 37 (1960).
19. *C. Mannich, Ph. Horkheimer*, Arc. Parm., 1926, 167.
20. *Beilsteins Handbuch*, Der Organische Chemie, 1, 663 (1918).
21. *K. Fujiki, M. Daigaku*, Nogakubu Kenkyu Hokoku, No/5. 67 [C. A., 61, 3820c (1963)].