

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+547.538.141

ПРОИЗВОДНЫЕ СТИРОЛА

XXI. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ 4-АМИНОМЕТИЛСТИРОЛОВ

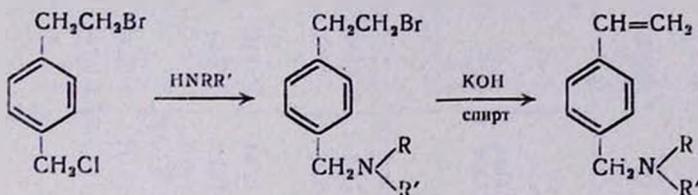
Г. М. ПОГОСЯН, А. Т. МКРТЧЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 20 V 1970

Как известно, анионообменные смолы ароматического ряда обычно получают полимераналогичными превращениями сополимеров стирола с дивинилбензолом путем хлорметилирования и последующего аминирования [1—4]. В связи с этим представляло интерес создание исходных мономерных аминометилпроизводных стирола и изучение их полимеризации и сополимеризации.

В настоящей работе описаны и охарактеризованы некоторые 4-аминометилстиролы, синтез которых осуществляли по следующей схеме:



Аминирование 4-β-бромэтилбензилхлорида проводили с помощью избытка диметил-, диэтил-, дибутил- и бутил-β-оксиэтиламинов, а также анилина, пиперидина и морфолина в растворе сухого бензола или толуола. Образующиеся β-бромэтил-4-диалкиламинометилбензолы весьма склонны к межмолекулярному солеобразованию в особенности при перегонке, вследствие чего дальнейшую стадию синтеза после удаления растворителя проводили с сырыми продуктами. Реакцию дегидробромирования последних осуществляли в присутствии метанольного раствора едкого кали при 70°. В случае первичных алифатических аминов из-за осмоления продуктов реакции нам не удалось выделить ожидаемые 4-алкиламиностиролы, по-видимому, вследствие поликонденсации за счет свободного аминного водорода. Синтезированные 4-аминометилстиролы, строение которых полностью подтверждено методом ИК спектроскопии, способны полимеризоваться и сополимеризоваться с помощью радикальных инициаторов.

Таблица



R	R'	Молекулярная формула	Выход, %	Т. кип., °С/ммлг	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD		Анализ, %						Т. пл., °С	Гидрохлорид	
							найдено	вычислено	С		Н		N			найдено	вычислено
CH ₃	CH ₃	C ₁₁ H ₁₅ N	77,2	72—74/1	0,9134	1,5349	54,64	52,87	81,82	81,93	9,50	9,36	8,94	8,68	160—161	7,00	7,08
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₁₃ H ₁₉ N	72,0	85—86/1	0,9165	1,5258	63,37	62,11	82,24	82,47	10,10	10,11	7,63	7,39	159—160	6,28	6,21
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	C ₁₇ H ₂₁ N	73,4	132—133/1	0,8949	1,5105	82,03	80,58	83,35	83,20	11,01	11,09	6,01	5,71	99—100	4,03	3,77
C ₄ H ₉	HOCH ₂ CH ₂	C ₁₅ H ₂₃ NO	83,1	142—143/1	0,9749	1,5307	74,01	72,87	76,91	77,20	9,78	9,93	6,35	6,00	93—94	4,12	3,89
C ₆ H ₅	H	C ₁₅ H ₁₅ N	51,0	135—140/1 Т. пл. 38—39°	—	—	—	—	86,02	86,10	7,19	7,22	6,88	6,68	173—174	5,71	5,69
(CH ₂) ₅		C ₁₁ H ₁₉ N	73,2	120—121/2	0,9656	1,5499	64,52	66,40	83,55	83,52	9,71	9,51	7,05	6,95	186—187	6,45	5,99
O(C ₁₁) ₄		C ₁₃ H ₁₇ NO	81,8	116—117/0,5	1,0295	1,5518	63,01	61,55	76,99	76,81	78,60	8,43	7,15	6,89	210—211	5,75	5,8

оксидат

Экспериментальная часть

4-Аминометилстиролы. Смесь 11,7 г (0,05 моля) 4-β-бромэтилбензилхлорида в 15 мл сухого бензола (толуола) и 0,1 моля амина нагревали с обратным холодильником при 60—70° в течение 3—5 часов. В случае диметил- и диэтиламинов смесь нагревали в запаянной ампуле. После охлаждения реакционной смеси выпавший гидрохлорид амина отфильтровывали и промывали сухим эфиром. Фильтрат промывали водой и сушили сульфатом магния. После удаления растворителя полученный сырой β-бромэтил-4-аминометилстирол растворяли в 50 мл метилового спирта, содержащего 0,1 г гидрохинона, к смеси при перемешивании добавляли по каплям раствор 6,72 г (0,12 моля) едкого кали в 20 мл метанола и затем нагревали на водяной бане при 70° в течение 3 часов.

Большую часть метанола отгоняли при работающей мешалке, остаток обрабатывали водой, тщательно экстрагировали эфиром, сушили сульфатом магния.

Выходы, физико-химические свойства и данные анализа полученных 4-аминометилстиролов и их солей (гидрохлоридов и оксалатов) приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. А. Adams, E. L. Holmes, J. Soc. Chem. Ind., 54, 1 (1935).
2. H. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., 71, 402 (1919).
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолекул. соед., 1, 1643 (1959).
4. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Ионобменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.