

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXIV. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С *транс*-1,4-ДИБРОМ-2-АЛКЕНАМИ

Н. Г. НОНЕЗЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 25 IV 1974

Изучена поликонденсация первичных алифатических аминов с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами в присутствии двойного мольного количества 10% водной щелочи. Показано, что с увеличением длины алкильной группы и ее разветвленности образование четвертичных аммониевых солей затрудняется, что приводит к линейно-растворимым полиаминам с третичной аминогруппой и β,γ -кратной связью в главной полимерной цепи. Установлено, что частично сшитые полимеры при нагревании с водной щелочью подвергаются Гофмановскому расщеплению, превращаясь в растворимые полиамины.

Табл. 4, библиограф. ссылок 4.

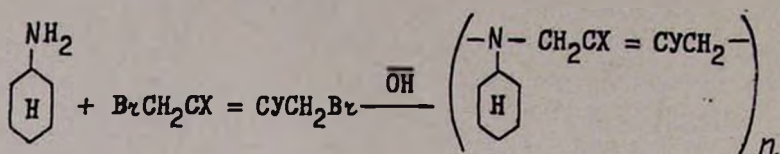
Реакция первичных алифатических аминов с α,ω -дигалогеналкенами обычно приводит к сшитым полимерам [1] в результате образования четвертичных солей аммония. Последние особенно легко получаются в случае 1,4-дигалоген-2-алкенов [2].

Недавно нами было показано, что при применении в этой реакции ароматических первичных аминов имеет место линейная поликонденсация, приводящая к растворимым алифатоароматическим полиаминам [3]. Затруднение образования четвертичных аммониевых солей в случае ароматических аминов может объясняться как их меньшей основностью, так и пространственными препятствиями, создаваемыми арильными группами.

Для проверки нами изучена поликонденсация в различной степени стерически затрудненных первичных аминов с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами в присутствии двойного мольного количества 10% водной щелочи.

Резкое отличие констант основностей использованных нами аминов ($4,1-5,6 \cdot 10^{-4}$) от таковых для ароматических аминов ($\sim 4 \cdot 10^{-10}$) может позволить в определенной мере оценить роль электронных и стерических факторов в процессе поликонденсации. Полученные нами данные говорят в пользу влияния стерических факторов. Так, несмотря на то, что при переходе от анилина к циклогексиламину основные свойства сильно увеличиваются, в этом случае также имеет место исключитель-

ное образование линейно-растворимых полиаминов с хорошими выходами

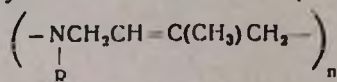


Только *транс*-1,4-дибром-2-бутен в этих условиях наряду с линейным полиамином (59%) образует сшитый полимер с выходом 32%. Картина полностью повторяется при переходе к бутиламину.

Уменьшение алкильного остатка в первичном амине приводит к значительному образованию сшитых полимеров. Алкильные группы построения—трет. бутил и изопропил, приводят к образованию линейно-растворимых полимеров. Аналогично ведет себя бензиламин.

Таблица 1

Полиамины, полученные на основе 1,4-дибром-2-метил-2-бутена

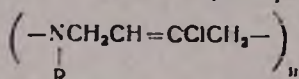


R	Выход, %	Температура размягчения, °C	Анализ N, %		[η] CHCl ₃ , 20°C	Растворимость	Сшитый полимер, %
			найденно	вычислено			
CH ₃	75,3	95—113	13,80	14,40	0,1	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	—
C ₂ H ₅	60,4	вязкое	12,30	12,60	0,087	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O, CHCl ₃	9,1
C ₃ H ₇	60,8	вязкое	10,90	11,20	0,044	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	20,8
изо-C ₃ H ₇	97,5	115—134	10,80	11,20	0,08	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	—
C ₄ H ₉	71,9	вязкое	9,40	10,07	0,038	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH (м), CH ₃ COCH ₃ , гор. H ₂ O	—
трет-C ₄ H ₉	77,6	вязкое	10,0	10,07	0,031	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃	—
C ₆ H ₁₁	77,6	вязкое	8,62	8,48	0,064	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃	—
CH ₂ =CHCH ₂	61,8	вязкое	11,10	11,38	0,150	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, гор. H ₂ O	—
C ₆ H ₅ CH ₂	98,2	56—82	8,09	8,11	0,092	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ COOH	—
HO(CH ₂) ₂	85,0	вязкое	11,40	11,02	0,067	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	14,9

Интересное наблюдение было сделано при поликонденсации метиламина с 1,4-дибром-2-алкенами. Осуществление реакции при низких температурах приводит к исключительному образованию сшитых полимеров, при нагревании которых с водной щелочью при $\sim 90^\circ$ получаются растворимые полимеры. Этот факт свидетельствует о том, что в выбранных условиях происходит гофмановское расщепление сшитых полимерных четвертичных аммониевых солей. Как и следовало ожидать, при этом переходе от метила к этилу и пропилу гофмановское расщепление [4] затрудняется и количество сшитого полимера возрастает.

Таблица 2

Полиамины, полученные на основе 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена



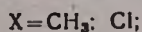
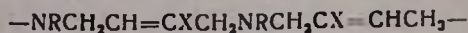
R	Выход, %	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	Анализ N, %		$[\eta]$ CHCl_3 , 20°C	Растворимость	Сшитый полимер, %
			найденно	вычислено			
CH_3	97,7	71–106	11,40	11,80	0,088	CHCl_3 (м) N-метил-пирролидон	—
C_2H_5	91,3	71–79	10,70	10,40	0,055	CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—
C_3H_7	99,0*	>230	8,10	7,77			—
изо- C_3H_7	83,6	83–104	12,31	12,72	0,074	CHCl_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COCH_3 , гор. H_2O	—
C_4H_9	76,9	вязкое	9,25	9,61	0,047	CHCl_3 , CH_3COCH_3 , CH_3OH , гор. H_2O CH_3OH (частично)	—
трет- C_4H_9	91,0	105–120	9,15	9,61	0,033	CHCl_3 , CH_3COCH_3 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, C_6H_6 (частично)	—
C_6H_{11}	93,0	вязкое	8,23	7,54	0,08	CHCl_3 , C_6H_6	—
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	48,7	130–140	9,23	9,60	0,17	CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	45,2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	98,2	78–88	7,61	7,23	0,15	CHCl_3 , C_6H_6	—
$\text{HO}(\text{CH}_2)_2$	58,3	вязкое	9,10	9,49	0,073	CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, гор. H_2O	12,2

* Полученный полимер был растворен в эфире, однако после удаления растворителя при 20° он стал сшитым.

В таблицах для простоты молекулярное звено полиаминов, полученных из 1,4-дибром-2-метил-2-бутена и 1,4-дибром-2-хлор-2-бутена, изображено в виде



Однако, по всей вероятности, в результате поликонденсации по обоим возможным направлениям чередование ненасыщенной группы в этих случаях правильнее изобразить следующим образом:



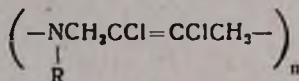
При стоянии или нагревании растворов полиаминов характеристическая вязкость не меняется, что наводит на мысль об отсутствии в полимерах концевых атома брома.

Экспериментальная часть

Поликонденсация первичных алифатических аминов с транс-1,4-дигалоген-2-алкенами. К смеси 0,1 моля первичного алифатического аммиака и 0,2 моля 10% водного раствора едкого натра при комнатной температуре прикапывалось 0,1 моля 1,4-дигалоген-2-алкена. После 2-часо-

Таблица 3

Полиамины, полученные на основе 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутена



R	Выход, %	Температура размягчения, °C	Анализ N, %		[η], CHCl ₃ , 20 °C	Растворимость
			найденно	вычислено		
CH ₃	84,2	62—73	9,71	9,21	0,052	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
C ₂ H ₅	85,5	150—156	8,16	8,43	0,048	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH (частично)
C ₃ H ₇	83,0	73—82	7,91	7,77	0,046	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
изо-C ₃ H ₇	99,4	104—123	7,72	7,77	0,065	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
C ₄ H ₉	90,2	вязкое	6,86	7,23	0,04	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH
трет-C ₄ H ₉	87,6	270—281	7,10	7,23	0,053	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ COCH ₃ , CHCl ₃ (частично)
C ₆ H ₁₁	92,0	150—160	6,69	6,36	—	—
CH ₂ =CHCH ₂	91,6	86—93	7,65	7,86	0,049	CHCl ₃ , C ₆ H ₆
C ₆ H ₅ CH ₂	97,3	60—66	5,83	6,14	0,11	CHCl ₃ (частично) N-метилпирролидон
HO(CH ₂) ₂	74,2*	вязкое	7,73	7,69	0,13	CHCl ₃ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH

* Получено также 3,8% сшитого полимера.

вого перемешивания при комнатной температуре смесь нагревалась до 90° еще несколько часов. Конец реакции определялся по расходу взятой щелочи (титрованием). Полимер отделялся декантированием, промывался несколько раз водой и спиртом. Полученные растворимые полимеры отделялись от сшитых полимеров растворением в хлороформе. В случае растворимых в воде полиаминов фильтрованием отделялся сшитый полимер и фильтрат перегонялся досуха в вакууме. К остатку до-

бавлялся метанол, бромистый натрий фильтровался. Полиамин осаждался из эфира. Характеристические вязкости полимеров определялись модифицированным вискозиметром типа Уббелюде с висязим уровнем при 20°. Результаты приведены в табл. 1—4.

Габлица 4

Полиамиды, полученные на основе 1,4-дибром-2-бутена $\left(\begin{array}{c} \text{---N---CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{---} \\ | \\ \text{R} \end{array} \right)_n$

R	Выход, %	Температура размягчения, °C	Анализ N, %		[η] CHCl ₃ , 20 °C	Растворимость	Синтий полимер, %
			найдено	вычислено			
CH ₃	93,8	вязкое	16,52	16,80	0,07	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , гор. H ₂ O	—
C ₂ H ₅	63,8	вязкое	14,19	14,40	0,077	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	10,6
C ₃ H ₇	42,3	вязкое	12,93	12,61	0,16	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	51,3
изоп-C ₃ H ₇	46,3	вязкое	12,28	12,61	0,089	CHCl ₃ (м), CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	50,9
C ₄ H ₉	54,4	вязкое	11,65	11,20	0,073	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	31,6
мет-C ₄ H ₉	77,6	вязкое	11,50	11,20	0,034	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	—
C ₆ H ₁₁	58,9	90—106	9,25	9,27	0,083	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	32,6
CH ₂ =CHCH ₂	44,0	вязкое	12,10	12,10	0,12	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ , CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	43,1
C ₆ H ₅ CH ₂	75,0	75—82	8,34	8,80	0,14	CHCl ₃ , C ₆ H ₆ (частично)	16,8
HO(CH ₂) ₂	61,9	70—90	12,67	12,38	0,11	CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, H ₂ O	30,1

Ի. Գ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆՔԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXIV. ԱԼԻՖԱՏԻԿ ԱՌԱՋՆԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԳՈԼԻԿՈՆԴԻՆՍԱՑԻԱՆ α - ω -1,4-
-ԴԻԲՐՈՄ-2-ԱԼԿԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ն. Գ. ՆՈՆԵԶՅԱՆ Է Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է ալիֆատիկ առաջնային ամինների պոլիկոնդենսացիան
 տրաևո-1,4-դիբրոմ-2-ալկենների հետ 10% ջրային հիմքի առկայությամբ:
 Ցույց է տրվել, որ ալկիլ խմբի մեծացմանը զուգընթաց, աճում է ըրծելի
 պոլիամինի ելքը: Պարզվել է, որ մասամբ կարված պոլիմերները ջրային հիմ-
 քի ազդեցությամբ ենթարկվում են Հոֆմանյան ճեղքման՝ առաջացնելով ըու-
 ճելի պոլիամիններ:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
 β,γ -UNSATURATED AMINESXXIV. THE POLYCONDENSATION OF ALIPHATIC PRIMARY
AMINES WITH *trans*-1,4-DIBROMO-2-ALKENES

N. G. NONEZIAN and G. T. MARTIROSSIAN

The polycondensation of aliphatic primary amines with 1,4-dibromo-2-alkenes has been studied in a twofold amount of a 10% aqueous alkali solution. The yield of the soluble polyamine increased with the length of the alkyl groups. The partially crosslinked polymers were proved to undergo the Hoffmann elimination reaction forming soluble polyamines.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Хувинк, А. Ставермин, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 65, стр. 83.
2. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
3. Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691 (1974).
4. А. Т. Бабалян, Г. М. Мкрян, И. Я. Зурабов, Изв. АН Арм. ССР, ХИ, 9, 25 (1956).