

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXII. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ α,ω -ДИТРЕТИЧНЫХ ДИАМИНОВ С 1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Р. Л. АВОЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН и Н. М. ДАВТЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных продуктов, Ереван

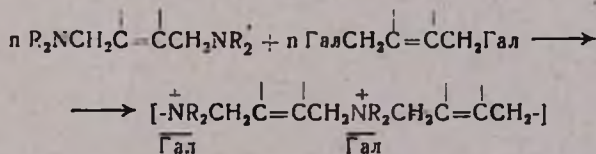
Поступило 8 VIII 1973

Изучена поликонденсация *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов и 1,4-дихлор-2-бутана с α,ω -дитретичными диаминами в различных растворителях. Показано, что во всех случаях с хорошими выходами получаются водорастворимые полиаммониевые соли. Средние молекулярные веса полимеров значительно меняются в зависимости от строения исходных соединений и условий поликонденсации. Взаимодействием *бис*-1,4-диалкиламино-2-алкенов с 1-триалкиламмоний-4-бром-2-алкенами синтезированы модельные тетрааммониевые соли.

Табл. 9, библи. ссылок 3.

Недавно нами было показано, что водорастворимые полимеры с аммонийным азотом и β,γ -кратной связью в главной полимерной цепи легко получают межмолекулярной поликонденсацией 1-диалкиламино-4-бром-2-алкенов [1].

С целью разработки более общего и в экспериментальном отношении более простого способа получения алифатических полиаммониевых солей разнообразного строения нами изучена поликонденсация *бис*-1,4-диалкиламино-2-алкенов с 1,4-дигалоген-2-алкенами и 1,4-дихлор-2-бутином в различных растворителях.



Результаты приведены в табл.1—6.

Известно, что некоторые производные N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина и *бис*- β -диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты проявляют ярко выраженную биологическую активность (гексаметоний, дитилин). В связи с этим было интересно получить полимерные аналоги этих соединений. С этой целью нами осуществлена и поликонденсация *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с вышеуказанными аминосоединениями.

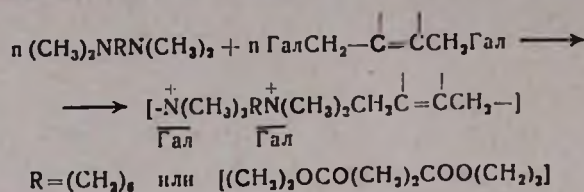


Таблица 1

Полламмониевые соли $[-\text{RNCH}_2\text{CR}'=\text{CR}''\text{CH}_2\text{NR}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_{\text{Br}}$,

полученные из 1,4-дибром-2-бутена. Температура опыта 20°

R ₂	R'	R''	Выход, %	Условия опыта		[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
				время, часы	растворитель			найденно	вычислено
(CH ₃) ₂	H	H	82	72	CH ₃ OH	0,064	130—170	36,24	36,69
(CH ₃) ₂	H	CH ₃	96	72	CH ₃ OH	0,078	160—178	43,05	43,27
(CH ₃) ₂	H	CH ₃	97	96	CH ₃ OH	0,053	80—130	36,04	35,55
			100	24	ДМФА	0,097	150—175	35,00	35,55
(C ₂ H ₅) ₂	H	Cl	96	144	CH ₃ OH	0,051	210—235	35,99	35,51
			100	120	ДМФА	0,097	220—245	35,58	35,51
(CH ₃) ₂	H	Cl	96	144	CH ₃ OH	0,097	180—205	34,24	34,00
			97	48	ДМФА	0,14*	175—210	34,48	34,00
(CH ₃) ₂	Cl	Cl	100	168	ДМФА	0,13*	>195 обуг.	37,09	37,64
(CH ₃) ₂	Cl	Cl	62	72	CH ₃ OH	0,056	170—205	32,10	32,68
			100	168	ДМФА	0,07	>205 обуг.	32,58	32,68

* [η] определяется при 20° в воде.

Таблица 2

Полламмониевые соли $[-\text{R}_2\text{NCH}_2\text{CR}'=\text{CR}''\text{CH}_2\text{NR}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_{\text{Cl}}$,

полученные из 1,4-дихлор-2-бутена. Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R ₂	R'	R''	Выход, %	Продолжит. опыта, часы	[η] при 20° в CH ₃ OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
							найденно	вычислено
(CH ₃) ₂	H	H	95	24	0,37*	200—250	26,64	26,57
(C ₂ H ₅) ₂	H	H	98	24	0,098	171—201	21,96	21,98
(CH ₃) ₂	H	H	96	24	0,15*	>261 обуг.	20,32	20,43
(CH ₃) ₂	H	CH ₃	98	72	0,23*	гигрос.	25,51	25,26
(CH ₃) ₂	H	CH ₃	80	96	0,064	160—195	19,31	19,66
(CH ₃) ₂	H	Cl	96	24	0,19*	130—180	23,73	23,54
			98	48	0,15*	100—160	23,61	23,54
(C ₂ H ₅) ₂	H	Cl	70	10	0,62	180—215	20,30	19,86
(CH ₃) ₂	H	Cl	99	14	0,097	140—180	18,78	18,61
(CH ₃) ₂	Cl	Cl	97	24	0,044	132—152	21,37	21,13

* [η] определяется при 20° в воде. ** Растворитель—ацетонитрил.

Таблица 3

Полиаммониевые соли $[-R_2NCH_2CH=CR'CH_2NR_2CH_2CH=C(CH_3)CH_2-]$.
$$\overline{Br} \qquad \overline{Br}$$

полученные из 1,4-дибром-3-метил-2-бутена

R_2	R'	Выход, %	Условия опыта			$[\eta]$ при 20° в CH_3OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
			время, часы	температура, °C	растворитель			найденно	вычислено
$(CH_3)_2$	CH_3	100	96	20	ацетонит.	0,08	130—160	41,55	41,90
$(CH_3)_2$	CH_3	79	сразу	экз.	без раст.	0,11	175—185	41,93	41,90
$(CH_3)_2$	CH_3	100	30	65	CH_3OH	0,11	130—170	41,31	41,90
		94	96	20	ацетонит.	0,11	160—185	41,44	41,90
$(C_2H_5)_2$	CH_3	99	30	65	CH_3OH	0,045	158—168	36,74	36,36
$(C_2H_5)_2$	CH_3	100	216	20	ДМФА H_2O	0,08	гигроск.	36,68	36,36
$(CH_3)_3$	CH_3	88	24	20	ДМФА	0,06	165—180	38,12	34,48
$(CH_3)_2$	CH_3	25	72	20	эфир	0,07	гигроск.	38,60	38,83
$(CH_3)_2$	CH_3	88	216	20	ДМФА	0,06	.	37,47	37,74
$(CH_3)_3$	CH_3	33	24	20	эфир	0,08		37,47	37,74
$(C_2H_5)_2$	H	99	24	20	CH_3OH	0,043	100—150	35,58	35,58
		100	96	20	ДМФА	0,05	132—152	35,51	35,55
$(C_2H_5)_2$	Cl	100	72	20	ДМФА	0,068	190—210	34,27	34,78
$(CH_3)_3$	Cl	79	144	20	ДМФА	0,071	210—240	32,82	33,02

Таблица 4

Полиаммониевые соли $[-R_2NCH_2CR'=CR''CH_2NR_2CH_2CH=CCl-CH_2-]$.
$$\overline{Br} \qquad \overline{Br}$$

полученные из 1,4-дибром-3-хлор-2-бутена.
Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R	R'	R''	Выход, %	Продолжит. опыта, часы	$[\eta]$ при 20° в CH_3OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
							найденно	вычислено
$(CH_3)_2$	H	Cl	95	120	0,085	110—150	37,76	37,64
$(C_2H_5)_2$	H	Cl	100	120	0,069	180—220	33,21	33,28
$(CH_3)_3$	H	Cl	100	192	0,05	60—80	31,36	31,68
$(CH_3)_2$	Cl	Cl	100	120	0,2*	200—230	35,33	34,82
$(CH_3)_3$	Cl	Cl	98,97	216	0,06	75—110	29,24	29,65
$(CH_3)_3$	H	CH_3	100	120	0,16	180—210	33,09	33,02

* $[\eta]$ определяется при 20° в воде.

Таблица 5

Полламмониевые соли $[-R_2\overset{+}{N}CH_2CR' = CR''CH_2\overset{+}{NR}_2CH_2CCl = CCl-CH_2-]$,
 $\overline{Br}$ $\overline{Br}$
 полученные из 1,4-дибром-3,4-дихлор-2-бутена. Температура опыта 20°

R	R'	R''	Выход, %	Условия опыта		$[\eta]$ при 20° в CH_3OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
				время, часы	растворитель			найденно	вычислено
$(CH_3)_3$	Cl	Cl	89	216	ацетонитрил	0,092	145—170	32,22	32,38
$(CH_3)_3$	Cl	Cl	99	168	ДМФА	0,045	174—187	28,24	27,87
$(CH_3)_3$	H	H	98	24	ДМФА	0,61	194—258	37,97	37,64
$(CH_3)_3$	H	H	89	24	ДМФА	0,05	188—265	31,70	31,68
$(CH_3)_3$	H	Cl	94	336	ДМФА	0,14	140—183	35,20	34,82
$(CH_3)_3$	H	Cl	83	360	ДМФА	0,095	130—142	29,48	29,65
$(C_2H_5)_2$	H	Cl	97	240	ацетонитрил	0,09	100—160	31,21	31,37
$(CH_3)_2$	H	CH_3	98	24	ДМФА	0,11	140—168	36,84	36,44
$(CH_3)_2$	H	CH_3	99	144	ДМФА	0,07	124—180	31,04	30,82
$(C_2H_5)_2$	H	CH_3	91	192	ацетонитрил	0,08	70—150	32,80	32,32

Таблица 6

Полламмониевые соли $[-R_2\overset{+}{N}CH_2CR' = CR''CH_2\overset{+}{NR}_2CH_2C \equiv CCH_2-]$,
 $\overline{Cl}$ $\overline{Cl}$

полученные из 1,4-дихлор-2-бутена. Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R ₂	R'	R''	Выход, %	Продол- жит. опыта, часы	$[\eta]$ при 20° в CH_3OH	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
							найденно	вычислено
$(CH_3)_3$	H	CH_3	100	168	0,065	200 обуг.	20,02	19,7
$(CH_3)_3$	H	Cl	100	216	0,15*	170—200	18,42	18,70
$(CH_3)_2$	H	Cl	100	168	0,19*	160—210	23,54	23,70
$(C_2H_5)_2$	H	Cl	95	168	0,082	130—170	20,35	19,97
$(CH_3)_2$	Cl	Cl	100	72	0,093	180—200	21,17	21,25

* $[\eta]$ определяется при 20° в воде.

Результаты приведены в табл. 7,8.

Как и следовало ожидать, с увеличением полярности растворителя средние молекулярные веса полимеров значительно увеличиваются. Обратная картина наблюдается при замене в молекулах диаминов метильных групп на этильные и пентаметиленовую. О средних молекулярных весах судили по величине характеристической вязкости полимеров [1]. В случае же поликонденсатов, полученных из бис-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты и 1,4-дихлор-2-бутена ($[\eta]=0,52$ или 1,4-дибром-2-метил-2-бутена $[\eta]=0,24$), а также из N,N,N',N' -тетраметилгексаметилендиамина и 1,4-дибром-2-метил-2-бутена ($[\eta]=0,26$), моле-

молекулярные веса были определены непосредственно методом рассеивания света в водных растворах при неполяризованном монохроматическом свете $\lambda_0 = 5460 \text{ \AA}$. Определенная постоянная (Н) для данной системы полимер—растворитель оказалась равной $1,66 \cdot 10^{-7}$. Для вышеприведенных полимеров значения M_n составили $2,0 \cdot 10^5$; $0,4 \cdot 10^5$ и $0,5 \cdot 10^5$, соответственно. Для дополнительного уточнения средних молекулярных весов полимеров нами были синтезированы модельные тетрааммониевые соли с молекулярными весами 800—1000. Синтез этих солей осуществили взаимодействием 1,4-диалкиламино-2-алкенов с аммониевыми солями, содержащими 4-бром-2-алкенильную группу.

Таблица 7

Полиаммониевые соли $[-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{R}^-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CR}'=\text{CR}''\text{CH}_2-]_n$,
 $\text{Br}^- \quad \text{Br}^-$
 полученные из N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамина.
 Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R	R'	R''	Выход, %	Продол- жит. опыта, часы	$[\eta]$ при 20° в воде	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
							найдено	вычислено
(CH ₂) ₆	H	CH ₃	97	120	0,26	210—240	39,59	40,00
(CH ₂) ₆	H	H	99	48	0,30	210—245	41,45	41,45
(CH ₂) ₆	H	Cl	100	120	0,10	180—210	38,08	38,04
(CH ₂) ₆	Cl	Cl	95	24	0,17	220—245	35,15	35,38
(CH ₂) ₆	H	H	98	24	0,18	180—220	24,03	23,90

Таблица 8

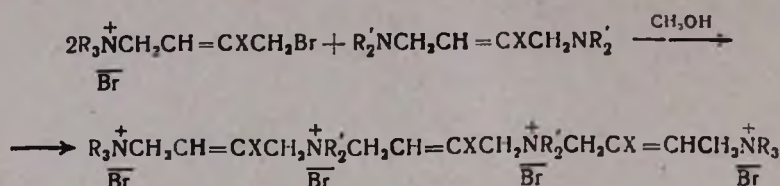
Полиаммониевые соли
 $[-(\text{CH}_3)_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CR}'=\text{CR}''\text{CH}_2-]_n$,
 $\text{Br}^- \quad \text{Br}^-$

полученные из бис-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты.
 Температура опыта 20°, растворитель ДМФА

R'	R''	Выход, %	Продол- жит. опыта, часы	$[\eta]$ при 20° в воде	Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
						найдено	вычислено
H	CH ₃	100	168	0,24*	110—135	32,78	32,99
H	H	98	48	0,14	70—110	33,24	33,77
H	Cl	97,5	96	0,23*	гигроскоп.	29,71	30,53
Cl	Cl	97,14	24	0,21	121—179	29,81	29,45
H	H	100	24	0,53*	обугл.	18,63	18,16
**	—	94,20	168	0,17	175—205	19,06	18,56

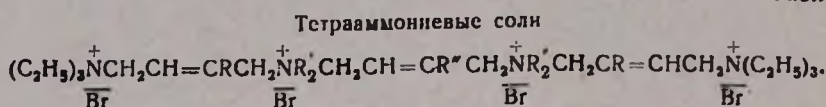
* При нагревании метанольных растворов полимеров при 65° в течение 20 часов характеристические вязкости снижаются до 0,092—0,1.

** Полимер, полученный из 1,4-дихлор-2-бутина.



Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 9

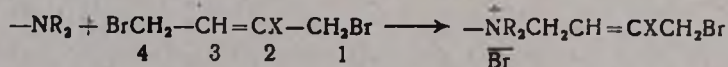


Растворитель CH_3OH

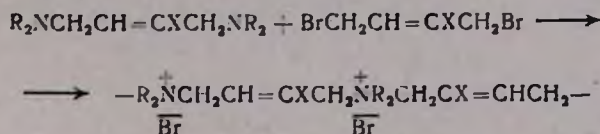
R	R ₂	R''	Выход, %	Условия опыта		Т. пл., °C	Ионный галоген, %	
				время, часы	темпера- тура		найдено	вычислено
CH ₃	(CH ₃) ₃	CH ₃	96	192	20	120—122	39,16	39,31
Cl	(CH ₃) ₃	CH ₃	97	96	20	гигроскоп.	37,51	37,42
CH ₃	(C ₂ H ₅) ₃	C ₂ H ₅	84	75	20	гигроскоп.	35,84	35,95
Cl	(C ₂ H ₅) ₃	C ₂ H ₅	95	12	65	гигроскоп.	33,97	34,35
Cl	(CH ₃) ₃	CH ₃	89	288	20	140—143	33,77	33,49
CH ₃	(CH ₃) ₃	CH ₃	100	18	65	145—148	35,34	34,99
CH ₃	(CH ₃) ₃	CH ₃	90	8	65	145—148	34,48	35,72
Cl	(CH ₃) ₃	CH ₃	84	9,5	65	гигроскоп.	34,42	34,22

При нагревании метанольных растворов полученных полимеров, как правило, характеристические вязкости не меняются. Исключение составляют полимеры, полученные из бис-N,N-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты, в случае которых имеет место деструкция полимера, что, по всей вероятности, связано с реакцией перэтерификации.

Во всех таблицах для простоты принимается, что полимерное звено в случае дибромидов изопрена и хлоропрена соответствует строению $\text{NR}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CXCH}_2-$, что находится в согласии с ранее полученными нами данными о большой реакционной способности атомов галогена в положении 4 [2].



Известно также, что в диаминах, полученных из этих дибромидов, большей нуклеофильностью обладает аминогруппа в положении 4 [3], что в конечном итоге приведет к полимеру, содержащему заместители в положении 2 и 3.



Полученные полиаммониевые соли представляют собой белые или светло-коричневые порошки, хорошо растворимые в воде и низших спиртах и не растворимые в эфире, бензоле, хлороформе.

Экспериментальная часть

Поликонденсация α,ω -дитретичных диаминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами. К 0,1 моля диамина в 30—50 мл соответствующего растворителя при охлаждении прикапывался 0,1 моль дигалогенида. Конец реакции определялся титрованием взятого диамина. В случаях, когда полимер выпадал в осадок, он отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. В случае полимеров, не выпадающих в осадок, растворитель отгонялся, остаток промывался эфиром и сушился.

Получение тетрааммониевых солей. Раствор 0,01 моля диамина и 0,02 моля бромистого 1-триалкиламмоний-4-бром-2-алкена в 100 мл метанола оставлялся при комнатной температуре до полного реагирования. О конце реакций судили по титрации диамина. Отгонкой метанола и промыванием абс. эфиром получались тетрааммониевые соли.

Результаты приведены в табл. 9.

β , γ - $\Delta\Delta$ ԱԳԵՑԱՄ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXII. α,ω -ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ 1,4-ԴԻԶԱԼՈԳԵՆ-2-ԱԼԿԵՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Գ. Ք. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Հ. Լ. ԱՎՈՅԱՆ, Է. Մ. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է տրանս-1,4-դիհալոգեն-2-ալկենների պոլիկոնդենսացիան α,ω -երրորդային դիամինների հետ: Ցույց է տրվել, որ բոլոր դեպքերում լավ ելքերով ստացվում են ջրալուծ պոլիամոնիումային աղեր: Ցույց է տրվել, որ պոլիմերների միջին մոլեկուլյար կշիռները խիստ կախված են ինչպես ելանյութերի կառուցվածքից, այնպես էլ պոլիկոնդենսման պայմաններից: Բիս-1,4-դիալկիլամինո-2-ալկենների փոխաներգործունից ստացվել են մոդելային տետրամոնիումային աղեր:

SYNTHESIS AND TRANSFORMATIONS OF
 β,γ -UNSATURATED AMINESXXII. THE POLYCONDENSATION OF α,ω -TERTIARY DIAMINES
WITH 1,4-DIHALO-2-ALKENESG. T. MARTIROSSIAN, H. L. AVOYAN, E. M. ARAKELIAN
and N. M. DAVTIAN

The polycondensation of 1,4-dihalo-2-alkenes with α,ω -tertiary diamines has been studied. It has been shown that in all cases water-soluble polyammonium salts are obtained.

The average molecular weights are shown to change greatly depending upon the structure of the starting materials and reaction conditions. Model tetraammonium salts are obtained from the reaction of *bis*-1,4-dialkylamino-2-alkenes and 1-trialkylammonium-4-bromo-2-alkenes.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартirosян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Е. Крбекян, А. В. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 254 (1974)
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартirosян, А. Х. Гюльназарян, Э. М. Аракелян, Д. В. Григорян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 25, 123 (1972).
3. А. Т. Бабаян, М. Г. Инджикян, Г. Т. Багдасарян, ДАН СССР, т. 133, № 6, 1960, стр. 1334.