

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XVII. МНОГОКРАТНАЯ РЕАКЦИЯ МЕНШУТКИНА В РЯДУ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНЫЙ БРОМ В β -ПОЛОЖЕНИИ К АЗОТУ

Г. Т. МАРТИРОСЯН, Э. М. АРАКЕЛЯН, Н. М. ДАВТЯН,
 Г. Е. КРБЕКЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных материалов, Ереван

Поступило 12 XII 1972

Показано, что 1-диалкиламино-4-бромбутены-2, -4-бром-3-метилбутены-2, 4-бром-3-хлорбутены-2 при стоянии подвергаются многократной реакции Меншуткина, приводя к водорастворимым линейным полимерам с аммонийным азотом в цепи.

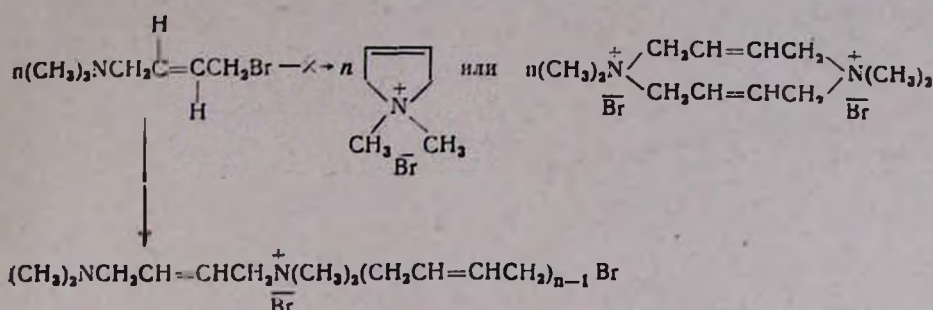
Табл. 1, библиограф. ссылок 2.

транс-1,4-Дибромиды диенов были использованы в синтезе различных аминов и аммониевых солей [1]. В частности, недавно одним из нас совместно с Бабалян и Гюльназаряном, был разработан метод получения несимметричных 1,4-диаминов взаимодействием β -диалкиламинопропионитрила с *транс*-1,4-дибромидами диенов в эфире или другом неполярном растворителе с последующим действием вторичным амином и щелочью на образовавшуюся соль аммония [2].

При попытке получить *транс*-1-диметиламино-4-бромбутен-2 щелочным расщеплением соответствующей соли с β -цианэтильной группой нами было замечено, что из эфирного раствора амина при стоянии выпадает белая соль, не имеющая четкой температуры плавления (табл.).

Обильное солеобразование происходит и при попытке перегнать вышеупомянутый амин.

Внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием бромистого N,N-диметилпирроля исключалось *транс*-строением ненасыщенной группы и исключало образование циклической диаммониевой соли. Оставалось предположить, что амин при стоянии или нагревании подвергается многократной реакции Меншуткина, приводя к полимерной аммониевой соли с аммонийным азотом в полимерной цепи:



Образование полиаммониевой соли нами доказано на основании данных по характеристической вязкости растворов этих солей в воде или метаноле.

Измерения характеристической вязкости растворов проводили модифицированным вискозиметром типа Уббелюде с висязим уровнем при $t=20^\circ$. Данные по $[\eta]$ представлены в таблице.

Следует подчеркнуть, что для водных растворов синтезированных нами продуктов, несмотря на наличие в звеньях заряженных функциональных групп, концентрационная зависимость вязкости описывается

обычным уравнением Хаггинса $\frac{\eta_{\text{из}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]C + \dots$, предложенным

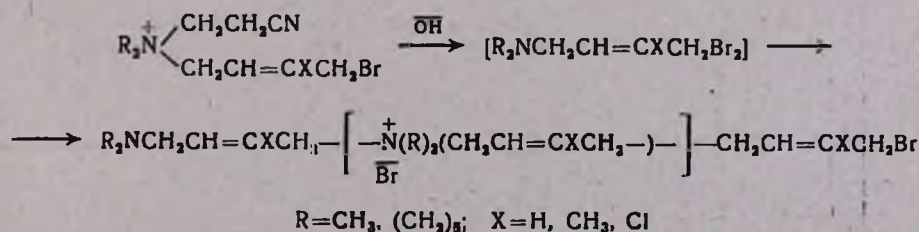
для нейтральных полимеров. Это обстоятельство, очевидно, объясняется небольшим размером растворенных макромолекул, свойственным олигомерным цепям.

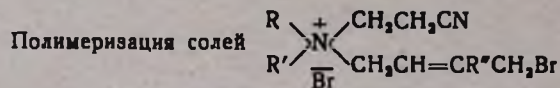
Для качественного сличения этих образцов в таблице приведены также значения их молекулярных весов. Для определения $\bar{M}_v$ мы исходили из тех соображений, что для подобных нейтральных макромолекул в растворе сохраняется обычная клубкообразная структура и поэтому значение показателя степени a в общеизвестном уравнении вязкости Марка—Куна—Хаувинка принималось равным 0,7.

При нагревании спиртового раствора полимера происходит частичная деполимеризация, о чем свидетельствует уменьшение характеристической вязкости (табл.).

При осуществлении реакции в среде спирта, т. е. при взаимодействии моноаммониевой соли со спиртовой щелочью, также получается полимер, имеющий примерно такую же низкую вязкость.

Полиаммониевые соли нами получены также из дибромидов изопрена и хлоропрена:





Таблица

№ опыта	Исходная соль			Щелочь	Условия опыта			Полимер	Выход, %	[η]	Средний мол. вес.	Т. пл., °C	Молекулярная формула	Br, %	
	R	R'	R''		t, °C	время	растворитель							найденно	вчислено
1	CH ₃	CH ₃	H	NaOH	комн. т-ра	4 дня	эфир	$-\left[-(CH_2)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2-\right]_n^{\overline{Br}}$	64	0,22	22000	обуглив. выше 275	(C ₈ H ₁₂ BrN) _n	44,21	44,93
2	CH ₃	CH ₃	H	KOH	72	14 час.	этанол	.	80,5	0,025	1000	—	.	45,33	44,93
3	CH ₃	CH ₃	H	NaOH	65	50 час.	метанол	.	97,7	0,053	2900	175—210	.	44,98	44,93
4	CH ₃	CH ₃	CH ₃	KOH	72	14 час.	этанол	$-\left[-(CH_2)_3\overset{+}{N}CH_2CH=C\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH_2}-\right]_n^{\overline{Br}}$	83,2	0,047	2400	78—125	(C ₇ H ₁₄ BrN) _n	41,38	41,66
5	CH ₃	CH ₃	CH ₃	NaOH	65	50 час.	метанол	.	98,4	0,042	1960	—	.	41,44	41,66
6	CH ₃	CH ₃	Cl	NaOH	комн. т-ра	4 дня	эфир	$-\left[-(CH_2)_3\overset{+}{N}CH_2CH=C\underset{\begin{array}{c} \\ Cl \end{array}}{CH_2}-\right]_n^{\overline{Br}}$	33,01	0,04	1800	143—153	(C ₈ H ₁₁ ClBrN) _n	38,14	37,64
7	CH ₃	CH ₃	Cl	KOH	72	14 час.	этанол	.	84,7	0,025	1000	120—153	.	37,53	37,64
8	(CH ₃) ₃		H	KOH	72	12 час.	.	$-\left[-(CH_2)_3\overset{+}{N}CH_2CH=CHCH_2-\right]_n^{\overline{Br}}$	91,74	0,03	1250	гигроск.	(C ₉ H ₁₆ BrN) _n	36,75	36,69
9	(CH ₃) ₃		CH ₃	KOH	72	18 час.	.	$-\left[-(CH_2)_3\overset{+}{N}CH_2CH=C\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH_2}-\right]_n^{\overline{Br}}$	90,56	0,04	1800	гигроск.	(C ₁₀ H ₁₈ BrN) _n	34,44	34,48
10	(CH ₃) ₃		Cl	KOH	72	12 час.	.	$-\left[-(CH_2)_3\overset{+}{N}CH_2CH=C\underset{\begin{array}{c} \\ Cl \end{array}}{CH_2}-\right]_n^{\overline{Br}}$	95,04	0,04	1800	гигроск.	(C ₉ H ₁₅ ClBrN) _n	31,87	32,07

* При нагревании этого полимера в метаноде (3 г в 20 мл) 50 час. при 65° получается полимер с [η] = 0,12 ($\overline{M}_v$ = 7800).

Полученные полимеры хорошо растворяются в воде, метаноле, этаноле, не растворяются в эфире и бензоле.

Экспериментальная часть

Исходные моноаммониевые соли получены взаимодействием β -диалкиламинопропионитрилов с *транс*-1,4-дибромидами диенов в среде сухого эфира по [2].

Поличетвертизация 1-диалкиламино-3-замещенных-4-бромбутенов-2.

а) При комнатной температуре в эфире к 0,1 моля исходной соли добавляют 100 мл эфира и при перемешивании и охлаждении водой прикапывают тройное мольное количество 50% водного раствора едкого натра. Эфирный слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром (по 50 мл). Через некоторое время начинает выпадать полиаммониевая соль. Данные приведены в таблице. б) При нагревании спиртовой щелочью к раствору 0,1 моля исходной соли в 50 мл спирта приливают раствор 0,1 моля едкого кали в 30 мл спирта. После отфильтрования осевшего бромистого калия (выход почти количественный) фильтрат нагревают. Полимеры выделяют отгонкой растворителя. Данные приведены в таблице.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Б. Багдасарян, М. Г. Инджикян, А. Т. Бабаян, ЖОрХ, 2, 1987 (1966); М. Г. Инджикян, А. А. Григорян, М. Ж. Овакимян, А. Т. Бабаян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 493 (1965).
2. А. Т. Бабаян, Г. Т. Мартиросян, А. Х. Гюльназарян, Д. В. Григорян, Арм. хим. ж., 25, 228 (1972).