

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β,γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXI. ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ С *транс*-1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНАМИ

Г. Т. МАРТИРОСЯН и Н. Г. НОНЕЗЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

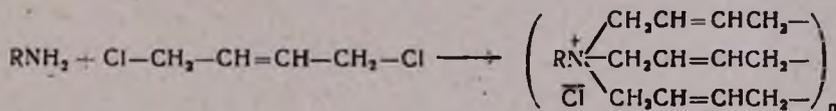
Поступило 20 VIII 1973

Установлено, что поликонденсация первичных ароматических аминов (анилин, *о*, *м*, *п*-толуидин, α и β -нафтиламин, *л*-анизидин, *л*-нитроанилин) с 1,4-дигалоген-2-алкенами (1,4-дибром-2-бутен); 1,4-дибром-2-метил-2-бутен; 1,4-дихлор-2-бутен; 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен) в присутствии двойного мольного количества водной щелочи приводит к исключительному образованию линейно-растворимых алифатоароматических полиаминов, содержащих третичную аминогруппу и β,γ -кратные связи в главной полимерной цепи.

При применении в этой реакции аминифенолов в результате параллельно протекающих реакций *N*- и *O*-алкилирования получают сшитые полиамины.

Табл. 5, библиографические ссылки 2.

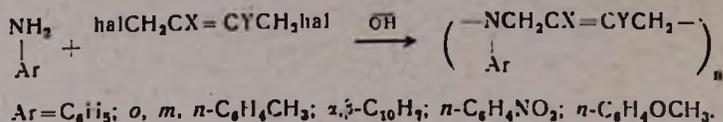
Известно, что при взаимодействии аммиака и первичных аминов с 1,4-дихлор-2-бутеном даже в большом избытке аминов ожидаемые диамины получаются с выходами до 20%. Основными продуктами реакции являются трехмерные нерастворимые полимеры [1].



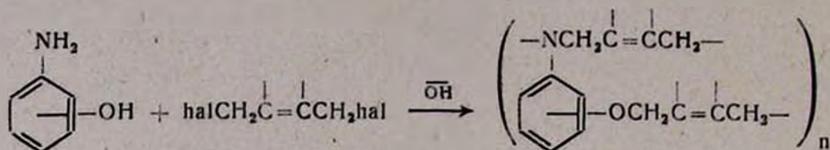
В случае аммиака сшитый полимер может получаться и без образования четвертичной аммониевой соли путем замещения всех трех атомов водорода.

Недавно нами было показано, что применение в этой реакции аминокислот (гликокол и β -аланин) приводит к почти исключительному образованию линейно-растворимых полиамфолитов [2].

Полагая, что образование линейных полиаминов будет иметь место и при использовании ароматических первичных аминов, с трудом образующих четвертичные аммониевые соли, мы изучили взаимодействие первичных ароматических аминов с 1,4-дигалоген-2-алкенами в присутствии двойного мольного количества 10—50% водной щелочи. Оказалось, что в результате поликонденсации во всех случаях с высокими выходами получают линейные полиамины.



Из аминифенолов не удается получить растворимые полимеры. В результате параллельно протекающих реакций N- и O-алкилирования образуются сшитые полимеры трехмерной структуры:



На примерах поликонденсации первичных ароматических аминов с 1,4-дихлор-2-бутеном показано, что замена 10% щелочи 50% приводит к увеличению характеристической вязкости полиаминов.

Полученные алифатоароматические полиамины представляют собой светло-коричневые порошки, хорошо растворяющиеся в ряде органических растворителей.

Экспериментальная часть

Поликонденсация ариламинов с 1,4-дигалоген-2-алкенами. Смесь 0,1 моля первичного ароматического амина, 0,1 моля 1,4-дигалоген-2-алкена и 0,2 моля 10% или 50% раствора едкого натра (в случае аминифенолов щелочи берется 0,3 моля) перемешивалась при комнатной температуре 1 час, затем при 90° еще 3 часа. Конец реакции определялся титрованием. Полимер отделялся декантацией, промывался горячей водой и спиртом, затем очищался растворением в хлороформе или бензоле и осаждался из эфира.

Таблица 1

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

Элементарное звено полимера	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		[η] в CHCl ₃ при 20°С
			найдено	вычислено	
N(C ₆ H ₅)CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	95,6	25—40	9,29	8,80	0,066
N(C ₆ H ₄)CH _{3(o)} CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	76,4	40—55	8,28	8,09	0,044
N(C ₆ H ₄ CH _{3(m)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	81,8	50—65	8,13	8,09	0,077
N(C ₆ H ₄ CH _{3(p)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	94,8	30—48	8,59	8,09	0,073
N(C ₁₀ H _{7(a)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	80,5	74—93	6,78	6,69	0,051
N(C ₁₀ H _{7(β)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	81,5	110—135	6,46	6,69	0,050
N(C ₆ H ₄ OCH _{3(p)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	93,6	59—100	7,58	7,41	0,090
N(C ₆ H ₄ NO _{2(p)})CH ₂ CH=C(CH ₃)CH ₂	93,0	110—140	14,29	13,72	0,092*

* [η] определена в N-метилпирролидоне.

Характеристические вязкости полимеров определены модифицированным вискозиметром типа Уббелоде с висязчим уровнем при 20°.

Данные приведены в табл. 1—5.

Таблица 2

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

Элементарное звено полимера	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		[η] в CHCl_3 при 20°С
			найдено	вычислено	
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	96,0	108—125	7,58	7,79	0,087
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(o))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	92,1	112—120	6,80	7,23	0,053
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(m))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	96,6	100—120	7,23	7,23	0,140
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	87,2	110—127	7,44	7,23	0,130
$\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	99,6	110—133	6,20	6,10	0,047
$\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	93,9	96—104	6,15	6,10	0,038
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	95,0	113—135	6,91	6,68	0,070
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CClCH}_2$	91,0	130—180	12,13	12,47	0,071*

* [η] определена в N-метилпирролидоне.

Таблица 3

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

Элементарное звено полимера	Выход, %	Т. пл., °С	N, %		[η] в CHCl_3 при 20°С
			найдено	вычислено	
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	80,8	167—178	9,37	9,65	0,140**
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(o))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	94,3	135—150	8,31	8,80	0,096
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(m))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	91,2	110—135	8,51	8,80	0,060
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	95,2	155—161	8,30	8,80	0,089*
$\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\alpha))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	94,9	136—178	7,01	7,18	0,042*
$\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7(\beta))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	95,1	119—142	6,51	7,18	0,062
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	92,2	160—185	8,54	8,00	0,040***
$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2(p))\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$	99,9	100—135	14,21	14,73	0,084*

* [η] определена в N-метилпирролидоне; ** [η]-в метаноле; *** [η]-в анилине.

Таблица 4

Полиаминны на основе 1,4-дихлор-2-бутена

Элементарное звено полимера	Выход, % при 10% щелочи (при 50% щелочи)	Т. пл., °C при 10% щелочи (при 50% щелочи)	N, %		[η] в CHCl ₃ при 20°C, 10%/о щелочи	[η] в CHCl ₃ при 20°C, 50%/о щелочи
			найденно	вычислено		
$N(C_6H_5)CH_2CH=CHCH_2$	90,4 (89,7)	вязк. (70—80)	9,12	9,65	0,043	0,073
$N(C_6H_4CH_3(o))CH_2CH=CHCH_2$	83,0 (94,4)	вязк. (вязк.)	8,50	8,8	0,049	0,055
$N(C_6H_4CH_3(m))CH_2CH=CHCH_2$	92,5 (79,3)	вязк. (вязк.)	9,4	8,8	0,047	0,085
$N(C_6H_4CH_3(p))CH_2CH=CHCH_2$	89,7 (96,9)	120—135 (144—154)	8,84	8,8	0,049	0,073*
$N(C_{10}H_7(a))CH_2CH=CHCH_2$	100 (98,9)	92—104 (102—121)	7,53	7,18	0,04	0,063
$N(C_{10}H_7(β))CH_2CH=CHCH_2$	100 (98,9)	52—75 (105—120)	7,65	7,18	0,04	0,055
$N(C_6H_4OCH_3(p))CH_2CH=CHCH_2$	90,1 (82,2)	108—121 (85—103)	8,44	8,00	0,066	0,078
$N(C_6H_4NO_2(i))CH_2CH=CHCH_2$	82,1 (100)	115—138 (вязк.)	14,23	14,73	0,26*	0,095*

* [η] определена в N-метилпирролидоне.

Таблица 5

Сшитые полимеры, полученные из о, п-аминофенолов и 1,4-дигалонд-2-алкенов

Элементарное звено полимера	Исходный дигалонд	Выход, %	Т. пл., °C	N, %	
				найденно	вычислено
$NCH_2CH=C(CH_3)CH_2$  $OCH_2CH=C(CH_3)CH_2$	$BrCH_2CH=C(CH_3)CH_2Br$	100	>220 обуг.	5,54	5,78
$NCH_2CH=C(CH_3)CH_2$ 	$BrCH_2CH=C(CH_3)CH_2Br$	97	>200 обуг.	6,29	5,78
$OCH_2CH=C(CH_3)CH_2$ $NCH_2CH=CClCH_2$ 	$BrCH_2CH=CClCH_2Br$	83	>250 обуг.	4,74	4,94
$NCH_2CH=CClCH_2$ 	$BrCH_2CH=CClCH_2Br$	71	>190 обуг.	4,42	4,94
$OCH_2CH=CClCH_2$ $NCH_2CH=CHCH_2$ 	$ClCH_2CH=CHCH_2Cl$	94	>250 обуг.	7,05	6,54

β,γ-ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐ

XXI. ԱՌԱՋՆԱՑԻՆ ԱՐՈՐԱՏԻՎ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԵՎ ԵՐԿԵԱ-1,4-ԴԻՀԱԼՈԳԵՆ-2-ԱԼԿԵՆՆԵՐԻ ՊՈԼԻԿՈՆԴԵՆՍՈՒՄԸ

Գ. Թ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ն. Գ. ՆՈՆԵԶՅԱՆ

Ցույց է տրվել, որ առաջնային արոմատիկ ամինների (անիլին, *o*, *m*, *p*-տոլուիդին, α - և β -նաֆտիլամին, *p*-անիզիդին, *p*-նիտրոանիլին) և 1,4-դիհալոգեն-2-ալկենների (1,4-դիքլոր- և 1,4-դիբրոմ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-մեթիլ-2-բուտեն, 1,4-դիբրոմ-2-քլոր-2-բուտեն) փոխներգործությունից, կրկնակի մոլային քանակությամբ ջրային հիմքի ներկայությամբ, առաջանում են բացառապես լուծելի պոլիամիններ: Ամինաֆենոլների դեպքում միաժամանակյա ընթացող N- և O-ալիլիման ռեակցիաների հետևանքով առաջանում են կարված պոլիմերներ:

THE SYNTHESIS AND CONVERSIONS OF β,γ-UNSATURATED AMINES

XXI. THE POLYCONDENSATION OF PRIMARY AROMATIC AMINES AND *trans*-1,4-DIHALOGEN-2-ALKENES

G. T. MARTIROSSIAN and N. G. NONEZIAN

It has been shown that the interaction of primary amines (aniline, *o*-, *m*-, *p*-toluidines, α,β -naphthylamines, *p*-anizidine, *p*-nitroaniline) and 1,4-dihalogenalkenes-2 and (1,4-dichloro and 1,4-dibromo-butene-2, 1,4-dibromo-2-chlorobutene-2, 1,4-dibromo-2-methylbutene-2) in the aqueous alkaline solutions produce exclusively soluble aliphato-aromatic polyamines. It has been observed that when aminophenols are used cross-linked polymers are obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *P. Хувинк, А. Ставерман*, Химия и технология полимеров, Изд. „Химия“, М.-Л., 1965, стр. 83; *L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).
2. *Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян*, Арм хям. ж., 27, (1974).