

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ  $\beta,\nu$ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
 АМИНОВ

XXVIII. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ *транс*-1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНОВ  
 СО ВТОРИЧНЫМИ ДИАМИНАМИ

Н. Г. НОНЕЗЯН, Э. А. ГРИГОРЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт  
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 14 III 1975

При взаимодействии *транс*-1,4-дигалоген-1-алкенов со вторичными диаминами в присутствии водной щелочи при соотношении реагентов 1:1:2 имеет место исключительная или предпочтительная линейная поликонденсация, приводящая к растворимым олигомерным полиаминам. Разработан способ синтеза *бис*-1,4-алкиламино-2-алкенов.

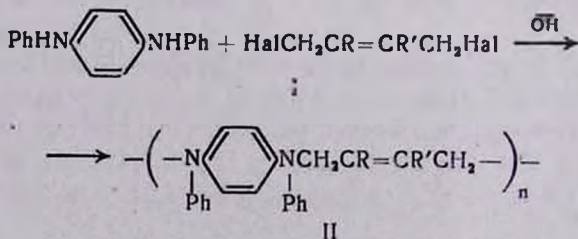
Табл. 3, библи. ссылок 3.

Недавно нами был разработан способ получения линейно-растворимых олигомерных полиаминов неравновесной поликонденсацией первичных аминов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами [1].

Можно было предположить, что, вопреки литературным данным [2], по этому способу удастся осуществить и линейную поликонденсацию вторичных диаминов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами.

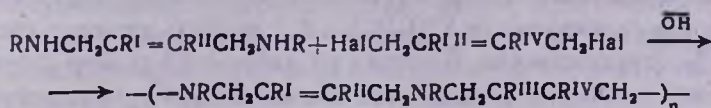
С этой целью нами была изучена поликонденсация *N,N'*-дифенилпарафенилендиамина (I) с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами (1,4-дибром- и 1,4-дихлор-2-бутены, 1,4-дибром-2-метил-2-бутен, 1,4-дибром-2-хлор-2-бутен и 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутен) в присутствии двойного мольного количества 10% водной щелочи при 20—90°.

И действительно, в случае I с хорошими выходами были получены исключительно линейно-растворимые полиамины II (табл. 1).



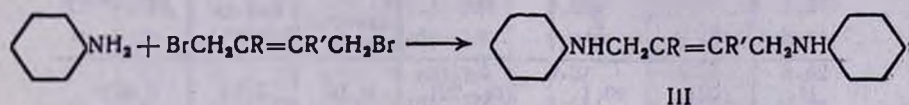
Было интересно изучить поликонденсацию *бис*-1,4-алкиламино-2-алкенов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами, т. к. этим способом, имея раз-

личные заместители в ненасыщенных группах диаминов и дигалогенидов, можно было получить сополиконденсационные полиамины

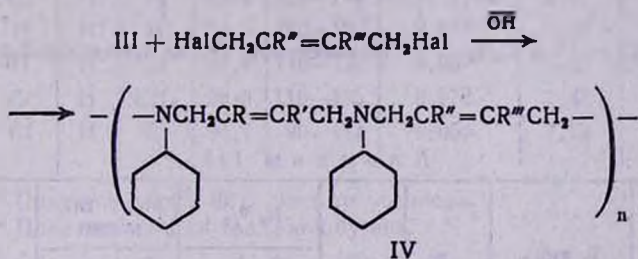


В литературе отсутствуют способы синтеза бис-1,4-алкиламино-2-алкенов. Имеется лишь указание, что взаимодействие первичных аминов с *транс*-1,4-дихлор-2-бутеном приводит к смолистым продуктам [3].

Нам удалось разработать метод получения желаемых диаминов применением большого избытка первичных аминов. Так, взаимодействием циклогексиламина с 1,4-дибром-2-алкенами при соотношении амина к дибромиду 5—20:1 были получены ожидаемые диамины с выходами 50—70% (табл. 2).



Как и следовало ожидать, поликонденсация полученных бис-1,4-циклогексиламино-2-алкенов с *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенами приводит к линейно-растворимым олигомерным полиаминам IV (табл. 3).



### Экспериментальная часть

**Поликонденсация *N,N'*-дифенилпарафенилендиамина с *транс*-1,4-дигалоген-2-бутеном.** Смесь 0,05 моля *N,N'*-дифенилпарафенилендиамина, 0,05 моля 1,4-дигалоген-2-бутена и 0,15 моля 10% водного раствора едкого кали перемешивают 1 час при комнатной температуре и 3,5 часа при 80°. О конце реакции судят по количеству израсходованной щелочи (титрованием). Осевший полимер отфильтровывают, промывают горячей водой, спиртом. Полученный полимер очищают растворением в бензоле и осаждением эфиром. Данные приведены в табл. 1.

**1,4-бис-Циклогексиламино-2-алкены.** К 1,5 моля циклогексиламина при перемешивании и нагревании (130°) в течение 40—60 мин. прикапывают 0,1 моля *транс*-1,4-дибром-2-алкена. После охлаждения бром-

гидрат фильтруют, фильтрат перегоняют. Выходы диаминов и некоторые физико-химические константы приведены в табл. 2. На примере взаимодействия циклогексиламина и *транс*-1,4-дибром-2-метил-2-бутена показано, что при соотношениях 20:1, 10:1 и 5:1 выходы диамина составляют 60, 51, 51%, соответственно. В случае 1,4-дибром-2,3-дихлор-2-бутена при соотношении 8:1 выход диамина составляет 58%. С уменьшением соотношения амина и дибромидов до 8—5:1 наряду с диамином получается также 4 г полиамина с  $(\eta) = 0,04—0,06$ . Только в случае *транс*-1,4-дибром-3-метил-2-бутена наряду с диамином получается также низкокипящий амин с т. кип.  $81—85^{\circ}/2$  мм, который нами ближе не изучен.

Таблица 1  
Полиамины (II), полученные на основе N,N'-дифенилпарафенилендиамина

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	N, %		20° [ $\eta$ ] ДМФА
				найдено	вычислено	
H	CH <sub>3</sub>	99,1	214—221	8,19	8,58	0,053*
H	Cl	93,8	137—158	8,03	8,08	0,07**
H	H	93,88	130—150	9,69	8,97	0,027***
H	H	91,88	160—180	9,03	8,97	0,072
Cl	Cl	97,9	110—143	7,65	7,35	0,073

\* В CHCl<sub>3</sub>; \*\* В C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; \*\*\* Полимер получен из 1,4-дихлор-2-бутена.

Диамины III

Таблица 2

R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	N, %		M по титрации		Примечание
						найдено	вычислено	найдено	вычислено	
H	CH <sub>3</sub>	60	171—172/2	1,5026	0,9464	10,38	10,6	266	264	Получен также продукт с т. кип. $81—85^{\circ}/2$ (~20%)
H	H	48,1	135—138/1	—	—	11,09	11,2	248	250	
H	Cl	60	167—169/3	1,5121	1,0348	9,93	9,84	285	284,5	Т. пл. 46°
Cl	Cl	76,6	181—182/2	1,5180	1,0902	9,01	8,75	321	319	

Индивидуальность полученных диаминов доказана при помощи ГЖХ, на хроматографе ЛХМ-8 МД (газ-носитель—гелий, скорость 1,7—2,0 л/час, длина колонки 1 м, температура 170—280°, твердая фаза ПДЭГС 10%, на хроматоне Н).

Поликонденсация 1,4-бис-циклогексиламино-2-алкенов с *транс*-1,4-дибром-2-алкенами. К смеси 0,05 моля 1,4-бис-циклогексиламино-2-ал-

кена, 0,1 моля 10% водного раствора едкого натра прикапывают 0,05 моля *транс*-1,4-дибром-2-алкена. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 1 час и при 80° 3—4 часа. Конец реакции определяют по количеству израсходованной щелочи (титрованием). Полиамин фильтруют, растворяют в хлороформе. Сшитый полимер отделяют фильтрацией. Отгонкой хлороформа из раствора выделяют полиамины. Данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

## Полиамины IV

R	R'	R''	R'''	Выход, %	Т. пл. °C	20° [ $\eta$ ] CHCl <sub>3</sub>	N, %	
							найденно	вычислен
H	CH <sub>3</sub>	Cl	Cl	77,9*	115—124	0,062	7,27	7,27
H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	78,1	105—130	0,073	8,12	8,48
H	Cl	H	H	91	вязкий	0,07	8,18	8,32
H	Cl	H	Cl	84	128—150	0,04	7,12	7,54
H	Cl	H	CH <sub>3</sub>	98,2	110—127	0,06	7,97	7,98
H	Cl	H	Cl	80,1	вязкий	0,055	8,02	7,54
H	H	Cl	Cl	87,8	вязкий	0,071	7,21	7,54
Cl	Cl	H	H	96,9	125—148	мет. 0,066	8,3	7,54
H	H	H	H	36,5	116—122	0,078	9,08	9,27
H	H	H	Cl	67,6	119—138	0,05	8,57	8,3
Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	98,6	119—145	0,072	7,43	7,27
Cl	Cl	H	Cl	94,1	90—111	0,056	7,12	6,9

\* Получено также 10% сшитого полимера.

\*\* Получено из 1,2,4-трихлор-2-бутена.

 $\beta,\gamma$ - $\alpha,\omega$ -дигалогензамещенные полиаминыXXVIII.  $\alpha,\omega$ -1,4-дигалогензамещенные полиамины

## Н. Ф. Голубович, Е. А. Голубович и Ф. Ф. Успенский

Значит, что при  $\alpha,\omega$ -1,4-дигалогензамещенных полиаминов синтезе при 10% замещения галогеном в полимерной цепи наблюдается увеличение вязкости. Увеличение вязкости при  $\alpha,\omega$ -1,4-дигалогензамещенных полиаминов синтезе наблюдается.

THE SYNTHESIS AND CONVERSION OF  $\beta,\gamma$ -UNSATURATED AMINESXXVIII. THE REACTION OF SECONDARY DIAMINES WITH *trans*-1,4-DIHALOGEN-2-BUTENES

N. G. NONEZIAN, E. A. GRIGORIAN and G. T. MARTIROSSIAN

It has been shown, that the reaction of 1,4-dihalogen-2-butenes with secondary diamines in 10% aqueous alkaline solution produces linear soluble polymers.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Мартиросян, Н. Г. Нонезян, Арм. хим. ж., 27, 691, 983, (1974).
2. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия», М.—Л., 1965, стр. 83.
3. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc 73, 2118 (1951).