

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ β , γ -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АМИНОВ

XXX. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРАНС-1,4-ДИГАЛОГЕН-2-АЛКЕНОВ
 С УРОТРОПИНОМ И ТИОМОЧЕВИНОЙ

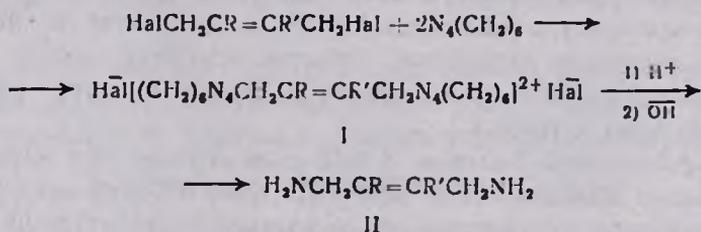
Н. М. ДАВТЯН, И. Г. ПОНЕЗЯН, С. А. ОГАПЕСЯН и Г. Т. МАРТИРОСЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных
 продуктов, Ереван

Поступило 8 VIII 1975

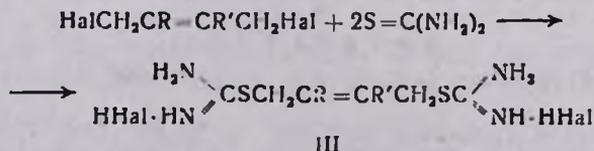
При взаимодействии *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с аммиаком ожидаемые 1,4-диамино-2-алкены получаются с выходами 10—20%. В качестве основного продукта реакции образуются трехмерные нерастворимые полимеры [1,2].

Для получения 1,4-диамино-2-алкенов нами применена реакция Делпина. Показано, что при взаимодействии *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов с уротропином получаются 1,4-диуротропинные соли с почти количественными выходами (табл. 1), кислотное расщепление которых приводит к 1,4-диамино-2-алкенам (II) с выходами 35—50% (табл. 2).



Установлено, что синтезированные диуротропинные соли являются ярко выраженными ускорителями вулканизации и вулканизирующими агентами для хлоропеновых каучуков.

Взаимодействием *транс*-1,4-дигалоген-2-алкенов и тиомочевины осуществлен синтез 1,4-дизотиурониевых солей (III) (табл. 3).



Показано, что они являются эффективными регуляторами молекулярного веса при эмульсионной полимеризации хлоропрена.

Экспериментальная часть

1,4-Диуротропиниевые и изотиурониевые соли. Метанольный раствор 1 моля уротропина или тиомочевины и 0,5 моля 1,4-дигалоген-2-алкена оставляют стоять 48 час. После отгонки растворителя осевшую соль промывают эфиром и сушат (табл. 1,3).

Таблица 1

Диуротропиниевые соли I

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Br (Cl), %	
				найдено	вычислено
H	H	99	145—146	31,81	32,38
H	H	89	разл.	(17,95)	(17,53)
H	CH ₃	96	136—137	31,72	31,49
H	Cl	96	175—176	30,86	30,27
H	Cl	79	184—185	(15,97)	(16,15)
Cl	Cl	98	171—172	28,65	28,41

Таблица 2

Диаминны III

R	R'	Выход, %	Т. кип., C°/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	N, %		Т. пл. пикрата, °C	M	
						найдено	вычислено		найдено (по титр.)	вычислено
H	H	37,0	65—67/3	1,4898	0,9209	*19,84	20,60	257	88	86
H	Cl	49,0	90—92/4	1,5155	1,1274	23,93	23,23	219	122	120,5
H	CH ₃	48,9	61—62/2	1,4950	0,9219	28,50	28,00	235	101	100
Cl	Cl	39,7	87—88/2	1,5385	1,3182	17,76	18,06	231—232	156	155

* N, анализ пикрата.

Таблица 3

Диизотиурониевые соли II

R	R'	Выход, %	Т. пл., °C	Br (Cl), %	
				найдено	вычислено
H	H	96,8	225	43,87	43,71
H	H	88,8	214—215	(25,23)	(25,63)
H	CH ₃	99,0	198—199	41,6	42,10
H	Cl	94,8	204—205	40,13	39,95
Cl	Cl	93,0	221	36,95	36,78
Cl	Cl	95,0	225 (разл.)	(20,00)	(20,52)

1,4-Диамино-2-алкены. К метанольному раствору 0,1 моля 1,4-диуротропниевой соли добавляют 10-кратное количество соляной кислоты. Смесь нагревают на водяной бане 24 часа. Выпавший хлористый аммоний отфильтровывают, отгоняют метанол. Остаток подщелачивают, экстрагируют эфиром и сушат над сернокислым магнием. Перегонкой получают 1,4-диамино-2-алкены (табл. 2). Индивидуальность полученных диаминов доказана при помощи ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (газ-носитель—гелий, твердая фаза ПДЭГС 10% на хроматоне-Н, длина колонки 2м, температура 160—180°).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. Хувинк, А. Ставерман, Химия и технология полимеров, Изд. «Химия» М.-Л., 1965, стр. 83
2. L. A. Amundsen, R. H. Mayer, L. S. Pitts, L. A. Malentacchi, J. Am. Chem. Soc., 73, 2118 (1951).