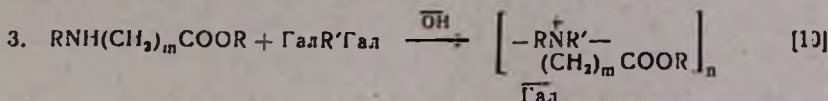
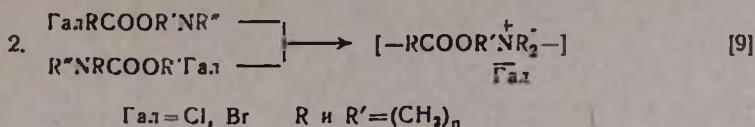


УДК 542.91+547.333

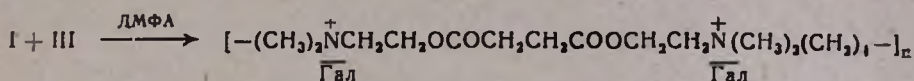
Поступило 5 III 1979

578



Настоящая статья посвящена поликонденсации β,β'-диметиламиноэтилового эфира янтарной кислоты (I) с 1,2-дибромэтаном (II) и 1,4-дибромбутаном (III) в ДМФА, этиловом спирте при комнатной температуре и при нагревании 60—70°.

Установлено, что при взаимодействии эквимольных количеств I и III в ДМФА поликонденсация гладко происходит уже при 20°. Титрованием I было показано, что за 6 час. около половины (47%) амина расходуется. Дальнейший расход I протекает значительно медленнее (за 72 часа 90%). Реакция полностью завершается за 120 час., и в результате поликонденсации с выходом 98% получается полиаммониевая соль с характеристической вязкостью $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ 0,53.



При осуществлении поликонденсации в спирте, с одной стороны, реакция протекает значительно медленнее и завершается за 15 дней, с другой стороны, молекулярный вес полученной соли, судя по характеристической вязкости, несравнимо ниже ($\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ 0,025). Такое различие молекулярных весов при осуществлении реакции в ДМФА и этиловом спирте согласуется с полученными нами ранее данными [8] и может быть объяснено деструкцией полиаммониевой соли через переэтерификацию.

Как и следовало ожидать, повышение температуры поликонденсации значительно ускоряет процесс. Так, в ДМФА при 70° уже за 2 часа расход I составляет 86% и реакция полностью завершается за 11 час. В спирте за 2 часа расход I составляет 70%, реакция завершается за 13 час.

Интересно отметить, что при осуществлении реакции в спирте характеристическая вязкость полиаммониевой соли не зависит от температуры процесса, в то время как в ДМФА с повышением температуры характеристическая вязкость уменьшается приблизительно в 3 раза. По всей вероятности, в этом случае с повышением температуры значительно ускоряется побочный процесс дегидробромирования [10].

Как и следовало ожидать, поликонденсация I с II протекает значительно медленнее, чем с III и завершается при комнатной температуре за 2,5 месяца и за 13 час. при 70°. Если в последнем случае с хорошими выходами получаются полиаммониевые соли с $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ 0,03—0,04, то при

20°—лишь димеры и тримеры, о чем свидетельствуют данные характеристической вязкости.

Экспериментальная часть

Поликонденсация I с II. а) К 0,02 моля I в 20 мл ДМФА прикапывалось 0,02 моля II при комнатной температуре, реакционная смесь оставлялась в термостате при 20°. Конец реакции определялся титрованием I (2 мес. 16 дней). Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 8,03 г (89%) соли с т. пл. 170—172°. Найдено %: Br 34,53. $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 35,71. б) Реакция проводилась аналогично (а), но в спирте, завершалась за 2 мес. 16 дней. Отгонкой растворителя и промывкой остатка эфиром получено 6,1 г (62%) соли. Найдено %: Br 34,53, $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 35,71. в) Реакция проводилась аналогично (а), но при 70°, завершалась за 13 час. Отгонкой растворителя и промыванием остатка эфиром получено 8,82 г (99%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,04. Найдено %: Br 35,4. $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 35,71. г) Реакция проводилась аналогично (в), но в спирте, завершалась за 27 час. Отгонкой растворителя и промыванием остатка эфиром получено 5,7 г (65%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,03. Найдено %: Br 35,36. $C_{14}H_{28}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 35,71.

Поликонденсация I с III. а) К 0,02 моля I в 20 мл ДМФА прикапывалось 0,02 моля III при комнатной температуре. Реакционная смесь оставлялась в термостате при 20°. Конец реакции определялся титрованием I (120 час.). Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 9,4 г (99%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,53. Найдено Br 33,49. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 33,61. б) Реакция проводилась аналогично (а), но в спирте, завершалась за 15 дней. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 9,5 г (99%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,025. Найдено %: Br 33,9. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 33,61. в) Реакция проводилась аналогично (а), но при 70°, завершалась за 11 час. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 8,8 г (92,9%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,18. Найдено %: Br 33,18. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 33,61. г) Реакция проводилась аналогично (а), но в спирте, завершалась за 13 час. Осадок отфильтровывался, промывался эфиром и сушился. Получено 7,4 г (77%) полиаммониевой соли с $\eta_{H_2O}^{20}$ 0,077. Найдено %: Br 33,9. $C_{16}H_{32}O_4N_2Br_2$. Вычислено %: Br 33,61.

Полученные полиаммониевые соли представляют собой вязкие вещества, хорошо растворимые в воде и низших спиртах и не растворимые в эфире, бензоле, хлороформе. Характеристические вязкости полимеров определялись модифицированным вискозиметром 'Уббелоде с водящим уровнем при 20°.

Таблица 1

Расход I при взаимодействии с II по титрованию, %

При 20°			При 70°		
время, час	растворитель		время, час	растворитель	
	ДМФА	этиловый спирт		ДМФА	этиловый спирт
48	25,75	4,82	2	59,5	33,85
72	44,65	10,90	5	71,65	—
144	52,08	13,60	6	—	68,95
264	57,30	32,50	12	83,2	—
456	57,48	59,50	13	—	87,85
696	64,90	72,33	21	—	89,20
1368	69,63	72,30	27	—	91,90
1656	73,00	73,00			
1752	77,75	74,35			
1800	80,43	77,73			
1872	81,78	79,75			

Таблица 2

Расход I при взаимодействии I с III по титрованию, %

При 20°			При 70°		
время, час	растворитель		время, час	растворитель	
	ДМФА	спирт		ДМФА	спирт
6	46,8	—	2	86,0	70,0
72	89,5	57,3	5	93,0	—
96	91,6	—	11	94,4	—
120	95,1	78,3	13	—	95,1
144		81,1			
168		83,2			
		93,3			

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пат. США № 3544318, РЖХ, 17 с 1608 п (1971).
2. Пат. США № 3702799 РЖХ, 16 с 316 п (1973).
3. Jse Nario «ХЭМЭН», 10, 653 (1972).
4. Пат. США № 3493615, РЖХ, 7 р 528 п (1971).
5. P. W. Preston, R. P. Parker, A. M. A. Arch. Sung., 66, 545 (1953).
6. К. М. Лакин, В. С. Ефимов, Кардиология, 10, 138 (1970).
7. Г. А. Мелентьева, Фармацевтическая химия, Изд. «Медицина», М., 1975, стр. 145.
8. Г. Т. Мартиросян, Р. Л. Авоян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Арм. хим. ж., 27, 989 (1974).
9. Г. Т. Мартиросян, Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. В. Крбемян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 27, 254 (1974).
10. Э. М. Аракелян, Н. М. Давтян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 28, 424 (1975).