

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54.547/547.57+547.582

СИНТЕЗ ДИВИНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
3-ВИНИЛБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

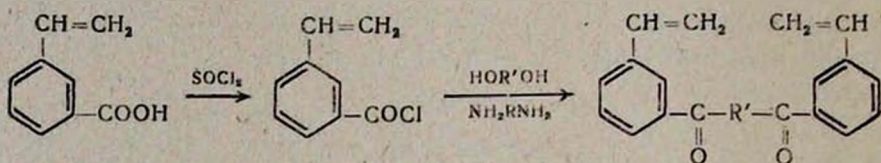
Д. Н. ОГАНЕСЯН, Т. Г. КАРАПЕТЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

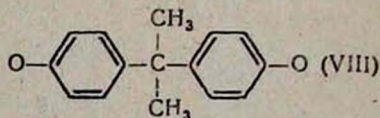
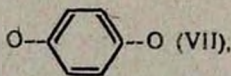
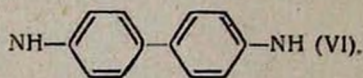
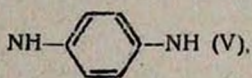
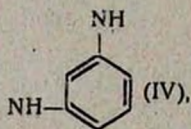
Поступило 30 V 1983

Эфиры и амиды ненасыщенных кислот с двумя двойными связями в молекуле используют в качестве сшивающих агентов при получении трехмерных полимеров и сополимеров с целью улучшения их некоторых свойств. Для этих целей наиболее подробно изучены метакриловые эфиры многоатомных спиртов, в частности, гликольдиметакрилат, метакриловые и акриловые эфиры одноатомных ненасыщенных спиртов, а также ангидриды кислот акрилового ряда [1]. На основе ароматических ненасыщенных кислот в литературе описаны бис-эфиры и бис-амиды 4-винилбензойной кислоты [2,3].

В настоящей работе осуществлен синтез некоторых ароматических дивинильных соединений по схеме:



где $R' = \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (I), $\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}$ (II), $\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}$ (III),



3-Винилбензойная кислота получена из 3-бромстирола по реакции Гриньяра действием твердой углекислоты [4]. Полученная кислота превращена с помощью хлористого тионила в хлорангидрид [5], взаимодействием последнего с диолами и диаминами синтезированы бис-эфиры и бис-амиды 3-винилбензойной кислоты.

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК спектров, а индивидуальность — методом ТСХ.

Как и следовало ожидать, полученные мономеры образуют нерастворимые и неплавкие полимеры даже в разбавленных растворах. Так,

при полимеризации *N,N'*-этилен-бис-амида 3-винилбензойной кислоты в растворе в ДМФА в присутствии 0,5 мол. % динитрила *азо-бис-изомасляной* кислоты (от мономера) желатинизация наступает приблизительно через 15 мин, при конверсии 17%, а при сополимеризации указанного мономера со стиролом в молярных соотношениях 2 : 98 и 5 : 95 при 80° в присутствии 0,5 мол. % упомянутого азоинициатора образование трехмерного сополимера происходит через 25 и 15 мин при конверсиях 13 и 20%, соответственно. Следовательно, полученные соединения являются эффективными сшивающими агентами и могут быть использованы для получения полимеров и сополимеров трехмерной структуры.

Экспериментальная часть

Температуры плавления определены на микронагревательном приборе «Бозииус». ИК спектры сняты на спектрометре UR-20 в брикетах. ТСХ осуществлена на пластинках силуфол UV-254, проявитель—пары йода, подвижная фаза для бис-эфиров метиловый спирт-ацетон (20 : 10), а для бис-амидов—бутиловый спирт-этиловый спирт-ацетон-уксусная кислота (10 : 7 : 2 : 1).

Исходные вещества. Хлорангидрид 3-винилбензойной кислоты получен по методике [5]. Этилен-, тетраметилеи- и гексаметилендиаминны очищены перегонкой в токе азота на колонке высотой 25 см с набивкой из стеклянных спиралей [6]. *m*- и *p*-Фенилендиаминны и бензидин очищены по описанным методикам [7]. 2,2-бис(*n*-Оксифенил)пропан и гидрохинон очищены перекристаллизацией по [8].

N,N'-Этилен-бис-амид-3-винилбензойной кислоты. В колбу с обратным холодильником помещают смесь растворов 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 3-винилбензойной кислоты в 100 мл сухого эфира, 0,9 г (0,015 моля) этилсидиамина, 6 мл триэтиламина в 100 мл сухого эфира и оставляют на ночь. Выпавший осадок фильтруют, тщательно промывают водой, продукт помещают в стакан с водой (100 мл) и энергично перемешивают, снова фильтруют и промывают водой. Получают 4,7 г этилен-бис-амида 3-винилбензойной кислоты с т. пл. 174—175°.

Аналогично получены остальные бис-амиды 3-винилбензойной кислоты.

бис-Эфир гидрохинона и 3-винилбензойной кислоты. К смеси 5 г (0,03 моля) хлорангидрида 3-винилбензойной кислоты в 100 мл сухого эфира прибавляют 3,2 г (0,015 моля) гидрохинона и 6 мл триэтиламина в 100 мл сухого эфира и оставляют на ночь. Смесь фильтруют, осадок на фильтре промывают эфиром, эфирный раствор обрабатывают разбавленной соляной кислотой, затем водой и сушат сульфатом магния. После удаления растворителя получают 4,03 г бис-эфира гидрохинона и 3-винилбензойной кислоты с т. пл. 72—73°.

Аналогично получен бис-эфир 2,2-бис-(4-оксифенил)пропана и 3-винилбензойной кислоты. Выходы и некоторые свойства полученных соединений приведены в таблице.

Таблица

Выходы и некоторые свойства дивинильных соединений на основе 3-винилбензойной кислоты

Соединение	Выход, %	Т. пл., °C	Вычислено, %			Найдено, %			R _f	ИКС, см ⁻¹
			C	H	N	C	H	N		
I	87	174—175	74,97	6,25	8,74	74,92	6,00	8,11	0,64	CON< 1625, NH 3310, CH= 3050
II	97	167—168	75,87	6,99	8,04	75,60	7,16	7,78	0,58	CON< 1625, NH 3315, CH= 3050
III	96	138—139	76,56	7,49	7,44	76,42	7,24	7,64	0,56	CON< 1625, NH 3280, CH= 3050
IV	97	233—234	78,24	5,47	7,77	77,96	5,14	7,32	0,54	CON< 1640, NH 3310, CH= 3050
V	87	248—249	78,24	5,47	7,77	77,93	5,26	7,33	0,62	CON< 1645, NH 3315, CH= 3050
VI	86	265—266	81,05	5,44	6,29	80,93	5,26	6,02	0,62	CON< 1650, NH 3330, CH= 3060
VII	87	72—73	77,82	4,89	—	77,60	4,93	—	0,56	COO 1720
VIII	86	89—90	81,12	5,77	—	80,94	5,98	—	0,54	COO 1730

1. О. Марек, М. Гомка, Акриловые полимеры, Изд. «Химия», М.—Л., 1966, стр. 90.
2. Б. А. Зайцев, Г. А. Штрайхман, ЖПХ, 40, 1547 (1969).
3. Г. М. Погосян, Г. А. Жамкочян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 22, 330 (1969).
4. W. F. Dale, L. Starr, Ch. W. Strobel, J. Org. Chem., 26, 2225 (1961).
5. Т. Г. Карапетян, Канд. дис, Ереван, 1977.
6. У. Серенсон, Т. Кемпбел, Препаративные методы химии полимеров, ИЛ, М., 1963, стр. 81, 101, 107.
7. Препаративная органическая химия, Изд. «Химия», М., 1964, стр. 748.
8. Мономеры для поликонденсации, Изд. «Мир», М., 1976, стр. 632.

Армянский химический журнал, т. 37, № 7, стр. 461—463 (1984 г.)

УДК 547.435+547.582.2

СИНТЕЗ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ 3-МЕТИЛ-4-N-ДИЭТИЛАМИНО-2-БУТИЛОВЫХ ЭФИРОВ *n*-ИЗОБУТОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

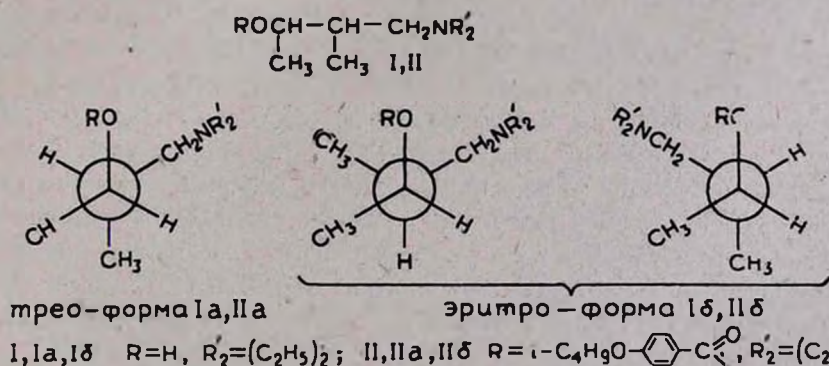
С. А. МИНАСЯН, В. М. НАЗАРЯН, А. Ф. БАДОВА, Р. А. АЛЕКСАНИАН
и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 VII 1983

Ранее нами сообщалось о синтезе 3-метил-4-*N*-диэтиламино-2-бутанола (I), разделении и установлении конформаций его диастереомеров Ia и Ib [1, 2].

Поскольку биологическая активность стереоизомеров часто различна, нами осуществлен синтез гидрохлоридов как диастереомерной смеси 3-метил-4-*N*-диэтиламино-2-бутилового эфира *n*-изобутоксibenзойной кислоты (II), так и отдельных изомеров IIa и IIб с целью изучения их действия на коронарное кровообращение.



Для IIa и IIб возможно также существование других поворотных форм [2].

Аминоэфиры II, IIa, IIб получены ранее описанным способом [3, 4]— взаимодействием хлорангидрида *n*-изобутоксibenзойной кислоты как с 3-метил-4-*N*-диэтиламино-2-бутанолом (I), так и с его диастереомерами Ia и Ib.