

УДК 541.64+678.675

ПОЛИАМИДЫ НА ОСНОВЕ АМИНОКИСЛОТ ЦИКЛОГЕКСАНОВОГО РЯДА

II. СИНТЕЗ ЦИС- И ТРАНС- β -(4-АМИНОЦИКЛОГЕКСИЛ)ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ И ПОЛИАМИДОВ НА ИХ ОСНОВЕ

P. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина*

В предыдущем сообщении [1] были описаны полиамиды на основе цис- и транс-изомеров 4-аминоциклогексилуксусной кислоты, причем была показана высокая термостабильность полиамида на основе транс-изомера. Настоящее сообщение посвящено синтезу ранее не известных цис- и транс- β -(4-аминоциклогексиля)пропионовых кислот и исследованию продуктов их поликонденсации.

α,ω -Аминокислоты циклогексанового ряда представляют интерес с точки зрения получения полиамидов и сополиамидов с повышенной термостойкостью. Литературные данные о полиамидах на основе α,ω -амино-кислот, содержащих циклогексановое кольцо (или их лактамов), весьма ограничены; они суммированы в табл. 1.

При рассмотрении табл. 1 видно, что полиамиды были получены из смесей цис- и транс-изомеров (в неизвестном соотношении) 4-аминоциклогексанкарбоновой, 4-аминоэтилциклогексилпропионовой и γ -(3-аминоциклогексиля)масляной кислот; продукты поликонденсации индивидуальных цис- и транс-изомеров охарактеризованы только для 4-аминоциклогексилуксусной и γ -(4-аминоциклогексиля)масляной кислот.

Аминоциклогексилпропионовые кислоты были получены нами из β -(4-N-ацетиламинофенил)пропионовой кислоты [9], синтезированной, в свою очередь, по схеме: 4-нитробензальдегид \rightarrow 4-нитрокоричная кислота \rightarrow β -(4-аминофенил)пропионовая кислота \rightarrow β -(4-N-ацетиламинофенил)-пропионовая кислота. Гидрирование последней проводили в ледяной уксусной кислоте над окисью платины при 60° и давлении водорода 3 ат.

Разделение смеси β -(4-N-ацетиламиноциклогексиля)пропионовых кислот удалось произвести на основе их различной растворимости в холодном ацетоне. Труднорастворимый в ацетоне изомер плавился при 197—198°, легкорастворимый — при 120—121°; транс-расположение заместителей, на основании правила Ауверса — Скита, принято для более высоко-плавкого изомера. Соотношение изомеров в смеси, полученной непосредственно после гидрирования: 27,6% транс-изомера, 65,7% цис-изомера, 6,7% маслообразного продукта, состав которого не исследован.

Получение и очистка свободных аминокислот из их ацетильных производных проведены так же, как в случае с 4-аминоциклогексилуксусными кислотами [1] (омыление N-ацетильных производных разбавленной серной кислотой, очистка на анионите ЭДЭ-10П от уксусной и серной

* В экспериментальной работе принимала участие Л. Н. Шильникова.

Таблица 1

Температуры плавления полиамидов на основе α , ω -аминокислот циклогексанового ряда (или их лактамов) *

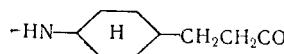
Структурное звено полиамида	Температуры плавления ($^{\circ}$ С) полиамидов, полученных из аминокислот			Температура плавления полиамида, полученного из соответствующего лактама
	цис-	транс-	смеси цис- и транс-изомеров неизвестного состава	
				>400 [4]
				>400 [4]
			354—360 [2]**, 350 [4]	
			— [2]	— [2]
	385 [1]	510—516× [1]	400 [6]	400—450× [5], 212 [4]
		+ [3]		
	195—210 [2]	344—354× [2]		
			+ [7]	
	—		262—271 [2]	

* +—получен полипропионамид, температура плавления которого не указывается; —— попытки полимеризации не привели к получению полипропионамидов; ×—полимер не плавится без разложения. ** Описаны сополипропионамиды аминокислоты с ϵ -капролактамом [8].

кислот, кристаллизация из воды). В результате получены транс- β -(4-аминоциклогексил)пропионовая кислота (транс-АЦП) с т. пл. 290—292° и цис- β -(4-аминоциклогексил)пропионовая кислота (цис-АЦП) с т. пл. 259—260°.

Результаты опытов поликонденсации цис- и транс-АЦП приведены в табл. 2.

Элементарный состав полиамидов, полученных при поликонденсации цис- и транс-АЦП, соответствует структурному звену:



Найдено, %: транс С 70,31; 70,00; Н 9,9; 10,01; N 9,23; 9,55.
цис С 69,81; 69,98; Н 10,21; 10,16; N 9,37; 9,61.

$C_9H_{15}NO$. Вычислено, %: С 70,54; Н 9,87; N 9,14.

Таблица 2

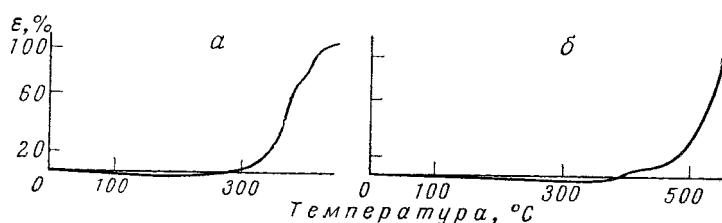
Поликонденсация *цис*- и *транс*-АЦП

Исходный мономер	Режим поликонденсации		$\eta_{\text{пр}}^*$	Т. пл., °C	Растворимость
	нагревание в запаянной ампуле	нагревание в токе азота			
цис-АЦП То же	—	263°, 3 часа	0,54	—	В крезоле и других растворителях для полиамидов
	260°, 2 часа	260°, 1,5 » 270°, 3 »	1,40	260—300	
<i>транс</i> -АЦП То же	265°, 2 »	—	0,32	—	Только в концентрированной серной кислоте
	265°, 2 »	280°, 2 »	1,15	481—493	
30% <i>транс</i> -АЦП + 70% цис-АЦП + 20% воды	260°, 2 »	40 мин. постепенный подъем от 110 до 270°; 270°, 2 часа	1,05	368—404	В крезоле и других растворителях для полиамидов

* $\eta_{\text{пр}}$ — приведенная вязкость 0,5%-ного раствора в *m*-крезоле или концентрированной серной кислоте.

Как видно из табл. 2, полиамиды на основе *цис*- и *транс*-изомеров АЦП резко отличаются по свойствам: полиамид на основе *транс*-изомера представляет собой белый спекшийся порошок, не изменяющийся при определении температуры плавления в запаянном капилляре при нагревании до 481—493° и деструктирующийся лишь выше этой температуры; полиамид на основе *цис*-изомера — бесцветное, прочное стеклообразное вещество с т. пл. 260—300°, растворимое в феноле, крезолах, три-(диметиламино)фосфиноксида, концентрированной муравьиной, серной и соляной кислотах и других веществах, являющихся растворителями для обычных полиамидов.

Полиамид на основе *транс*-АЦП растворяется только в концентрированной серной кислоте, образуя в ней устойчивые растворы; молекулярный вес полиамида при длительном стоянии этих растворов не изменяется. По термостойкости полиамид на основе *транс*-АЦП почти не уступает полученному ранее полиамиду из *транс*-4-аминоциклогексусной кислоты [1]. Нагревание в течение 2 час. на воздухе при 200° не оказывает никакого действия на полиамид из *транс*-АЦП — его внешний вид, температура плавления, молекулярный вес, растворимость не изменяются. Трехчасовое нагревание при 350° в атмосфере азота также не вызывает никаких изменений свойств этого полиамида, кроме некоторого увеличения его молекулярного веса (увеличение приведенной вязкости с 0,80 до 1,06). Термомеханическая кривая полиамида на основе *транс*-АЦП изображена на рисунке *a*.



Термомеханическая кривая: *a* — полиамида на основе *транс*-β-(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты; *б* — сополиамида, полученного из смеси 50% *транс*-β-(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты и 50% ζ -аминоэнантовой кислоты

Сополиконденсация *цис*- и *транс*-изомеров АЦП, взятых в количествах, соответствующих соотношению *цис*- и *транс*-изомеров в смеси, об-

разующейся после гидрирования ароматического ядра на окиси платины (7 : 3), приводит к получению бесцветного стекловидного сополиамида с высокой температурой плавления, растворяющегося в обычных для полiamидов растворителях.

Результаты опытов сополиконденсации *цикло*- и *транс*-изомеров АЦП с ζ -аминозантановой кислотой (АЭ) приведены в табл. 3.

Таблица 3
Сополиконденсация АЦП с ζ -аминозантановой кислотой

Исходные мономеры *, вес. %	Режим поликонденсации		$\eta_{\text{пр}}$	Т. размягчения, °C
	в запаянной ампуле	в открытой ампуле		
20% <i>транс</i> -АЦП + +80% АЭ	—	4 часа постепенный подъем от 180 до 260°, 280°, 0,5 часа	1,84	280—310
50% <i>транс</i> -Ац. АЦП + +50% АЭ + 16% воды	250°, 2,5 часа	260°, 3,5 часа	0,28	395—410
80% <i>транс</i> -Ац. АЦП + +20% АЭ + 15% воды	260°, 3 »	270°, 3 »	0,32	450—458**
25% <i>транс</i> -АЦП + 75% АЭ + 22% ОДФ	235°, 2 »	265°, 2 »	1,42	300—370
50% <i>транс</i> -АЦП + 50% АЭ + 50% ОДФ	231°, 2 »	265°, 3,5 »	1,34	405—425
80% <i>транс</i> -АЦП + 20% АЭ + ОДФ 53% АЭ	260°, 2 »	265°, 3,5 »	—	460—462**
50% <i>цикло</i> -АЦП + 50% АЭ	260°, 2 »	260°, 2 »	1,36	220—240

* АЭ — ζ -аминозантановая кислота, *транс*-Ац. АЦП — N-ацетильное производное *транс*-АЦП; его количество указано в пересчете на свободную аминокислоту. ОДФ — о-оксилифенил; содержание ОДФ и крезола относится к общему количеству смеси АЦП и АЭ. ** Полимер не плавится без разложения.

Сополиконденсация *цикло*-АЦП с АЭ приводит к получению бесцветных стеклообразных полимеров, растворимых в обычных для полiamидов растворителях. При нагревании смесей АЭ с *транс*-АЦП гомогенные сополиамиды образуются только при содержании последней не больше 20%. Сополиамиды с большим содержанием *транс*-АЦП удается получить или применяя для поликонденсации ее N-ацетильное производное, или проводя поликонденсацию в присутствии общего растворителя для обеих аминокислот и образующихся сополиамидов, например, в присутствии крезола или оксилифенила. Как видно из табл. 3, добавка *транс*-АЦП к АЭ позволяет получить весьма высокоплавкие сополиамиды, не разлагающиеся при плавлении.

Эти сополиамиды представляют собой прочные непрозрачные вещества, большинство из которых растворимо в обычных для полiamидов растворителях; сополиамиды, содержащие 80% и больше *транс*-АЦП, растворяются только в концентрированной серной кислоте. Термомеханическая кривая сополиамида *транс*-АЦП с АЭ, содержащего 50% *транс*-АЦП, приведена на рисунке б.

При рассмотрении табл. 3 легко видеть, что температуры плавления сополиамидов *транс*-АЦП с АЭ значительно выше температуры плавления поли- ζ -энантоамида, причем наблюдается постоянный рост температуры плавления по мере увеличения содержания *транс*-АЦП. Это позволяет сделать заключение, что оба компонента изоморфно замещают друг друга в цепи сополиамида. Это не является неожиданным, так как структурные звенья, образуемые остатками АЭ и *транс*-АЦП, имеют цепочку из одинакового числа метиленовых групп и должны быть близки по размерам.

Экспериментальная часть

β -(4-N-Ацетиламинофенил)пропионовая кислота. Из 22 г (0,145 моля) 4-нитробензальдегида с т. пл. 105—106°, 30 г уксусного ангидрида и 12,3 г безводного ацетата калия по способу Перкина получают 26,0 г (0,135 моля) нитрокоричной кислоты с т. пл. 276—279° (286—288° [10]); выход 93% от теоретического. 16,0 г (0,0827 моля) нитрокоричной кислоты растворяют в 400 мл 1%-ного раствора едкого натра, добавляют 9 г никеля Ренея и все встряхивают при комнатной температуре и давлении водорода 80—100 atm [11]; в течение 3 час. происходит поглощение рассчитанного количества водорода. Затем, после отделения от реакционной массы катализатора, раствор подкисляют ледяной уксусной кислотой до pH=5, фильтруют и упаривают под азотом при 30—50° и остаточном давлении 40—60 мм досуха. К полученному осадку добавляют 20 г уксусного ангидрида, нагревают 5 мин. на кипящей водяной бане, разбавляют 200 мл воды, снова нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения и 0,5 часа кипятят с активированным углем; после фильтрования из охлажденного раствора выделяют 13,3 г (0,0645 моля) β -(4-N-ацетиламинофенил)пропионовой кислоты с т. пл. 136—137°; выход на 4-нитрокоричную кислоту 78% от теоретического. После кристаллизации из 300 мл воды получают 10,65 г вещества с т. пл. 140—141° (143° [12]).

Гидрирование β -(4-N-ацетиламинофенил)пропионовой кислоты. 8,44 г β -(4-N-ацетиламинофенил)пропионовой кислоты с т. пл. 140—141°, 30 мл ледяной уксусной кислоты (предварительно очищенной нагреванием с хромовым ангидрилом, а затем перегонкой) и 0,5 г окиси платины встряхивают при 60° и давлении водорода 3 atm в течение 3—6 час. Поглощение водорода происходит на 90% по сравнению с теоретически рассчитанным количеством. Реакционную смесь отделяют от катализатора, уксусную кислоту отгоняют в вакууме в токе азота. Полученный твердый остаток (8,52 г) A является смесью *цис*- и *транс*-3-(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовых кислот.

транс- β -(4-N-Ацетиламиноциклогексил)пропионовая кислота. 8,52 г твердого вещества A, полученного в результате гидрирования, растворяют в 100 мл кипящего ацетона; выпавший по охлаждении осадок отфильтровывают и фильтрат Б сохраняют. Получают 2,46 г вещества с т. пл. 197—198°; после кристаллизации из 20%-ной уксусной кислоты т. пл. 198—199°. Последующая кристаллизация температуру плавления не изменяет. Выход *транс*- β -(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовой кислоты на β -(4-N-ацетиламинофенил)пропионовую кислоту 24,9% от теоретического.

Найдено, %: С 61,76; 62,00; Н 9,04; 9,13; N 6,75; 6,91.
C₁₁H₁₉O₃N. Вычислено, %: С 61,97; Н 8,92; N 6,57.

цис- β -(4-N-Ацетиламиноциклогексил)пропионовая кислота. Фильтрат Б упаривают досуха. Получают 6,28 г вещества с т. пл. 116—120°, которое кристаллизуют из 50 мл воды; получают 5,15 г *цис*- β -(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовой кислоты с т. пл. 120—121°. Последующая кристаллизация не дает изменения температуры плавления. Выход 59,3% от теоретического, считая на β -(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовую кислоту.

Найдено, %: С 61,56; 61,08; Н 9,03; 9,00; N 6,62; 6,82.
C₁₁H₁₉O₃N. Вычислено, %: С 61,97; Н 8,92; N 6,57.

транс- β -(4-Аминоциклогексил)пропионовая кислота. 5 г *транс*- β -(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовой кислоты и 26 мл 20%-ной серной кислоты нагревают на кипящей водяной бане 35 час. до полного растворения осадка. К полученному раствору добавляют 78 мл воды и пропускают через анионит ЭДЭ-10 II. Раствор, пропущенный через колонку, упаривают в вакууме под азотом до объема 20 мл. При охлаждении выпадают белые кристаллы *транс*- β -(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты в количестве 2,8 г с т. пл. 290—292°. Выход на *транс*- β -(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовую кислоту 70% от теоретического. Последующая кристаллизация из воды не изменяет температуры плавления.

Найдено, %: С 62,88; 61,80; Н 10,13; 10,05; N 8,57; 5,86.
C₉H₁₇O₃N. Вычислено, %: С 63,2; Н 9,92; N 8,18.

цис- β -(4-Аминоциклогексил)пропионовая кислота. 3,17 г *цис*- β -(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовой кислоты омылиают 20%-ной серной кислотой. Очистку и выделение производят так же, как описано для *транс*-изомера. Получают 1,8 г *цис*- β -(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты с т. пл. 259—260°. Последующая кристаллизация температуры плавления не изменяет. Выход на *цис*- β -(4-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовую кислоту 70% от теоретического.

Найдено, %: С 62,58; 62,95; Н 10,25; 10,31; N 8,23; 8,64.
C₉H₁₇O₃N. Вычислено, %: С 63,2; Н 9,92; N 8,18.

Поликонденсацию проводили в стеклянных ампулах в среде азота, очищенного от кислорода; ампулы помещали в стеклянные гильзы, установленные в гнездах алюминиевого блока с автоматически регулируемым электрообогревом. Во избежание уноса мономеров, в результате возгонки при нагревании или испарения растворителя при сополиконденсации, первую стадию поликонденсации проводили в запаянных ампулах. Сополиамиды, получаемые в присутствии растворителя, перед исследованием тщательно измельчали, экстрагировали бензолом и высушивали до постоянного веса. Температуру плавления определяли в запаянном капилляре, заполненном азотом, в блоке с электрообогревом, оборудованном оптическим устройством с 30-кратным увеличением.

Авторы выражают благодарность В. А. Ершовой за проведение термо-механических исследований.

Выводы

1. Впервые выделены и охарактеризованы *цис*- и *транс*-изомеры β -(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты и их N-ацетильные производные.

2. Впервые получены и охарактеризованы полиамиды на основе *цис*- и *транс*- β -(4-аминоциклогексил)пропионовых кислот. Отмечена высокая термостабильность полиамида на основе *транс*- β -(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты, не размягчающегося до 481—493° и деструктирующегося только выше этой температуры.

3. Получены высокоплавкие изоморфозамещенные сополиамиды *транс*- β -(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты с ζ -аминоэнантовой кислотой.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза

Поступила в редакцию
7 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Муромова, И. Н. Афанасьев, Высокомолек. соед., 5, 1461, 1963.
2. М. Н. Богданов, Г. И. Кудрявцев, Ф. М. Мандросова, И. А. Спирин, Д. Е. Остромогольский, Высокомолек. соед., 3, 1326, 1961.
3. М. Сгопун, J. Organ. Chem., 14, 1013, 1949.
4. Н. Налл, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6412, 1958; 82, 1209, 1960.
5. Швейц. пат. 276924; Chem. Abstrs., 46, 7370, 1952.
6. Пат. США 2790788; Chem. Abstrs., 51, 14325, 1957.
7. Пат. США 2894025; Chem. Abstrs., 53, 19922, 1959.
8. Пат. США 2910457; Chem. Abstrs., 54, 1932, 1960; М. Levine, S. Temin, J. Polymer Sci., 49, 241, 1961.
9. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первушина, Авт. свид. № 148064, 1962; Бюллентень изобретений № 12, 1962 г.
10. S. Dutt, J. Indian Chem. Soc., 1, 300, 1924.
11. E. Feltenstein, Ann. Chim., 2, 587, 1957.
12. S. Gabriel, A. Steudemann, Ber., 15, 844, 1882.

POLYAMIDES FROM AMINO ACIDS OF THE CYCLOHEXANE SERIES.

II. SYNTHESIS OF *CIS*- AND *TRANS*- β -(4-AMINOCYCLOHEXYL) PROPIONIC ACIDS AND POLYAMIDES ON THEIR BASIS

R. S. Muromova, I. D. Pletneva, I. V. Pervukhina

Summary

Earlier unknown *cis*- and *trans*-isomers of β -(4-N-acetylaminophenyl) propionic acid and their N-acetyl derivatives have been synthesized and characterized. The *cis*-, *trans*-isomer ratio after hydrogenation of β -(4N-acetylaminophenyl)propionic acid over platinum oxide in glacial acetic acid was equal to 2.4 : 1. The polyamides resulting from *cis*- and *trans*- β -(4-aminocyclohexyl)propionic acids had melting temperatures of 300—360 and 481—493° (decomp), respectively. High melting, isomorphously substituted copolyamides were obtained by copolycondensation of *trans* β -(4-aminocyclohexyl) propionic acid with ζ -aminoenanthic acid.