

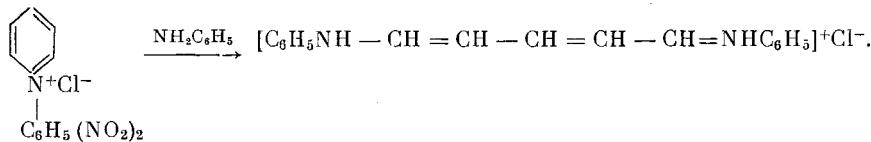
678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСПЩЕПЛЕНИЯ ПИРИДИНОВЫХ
КОЛЕЦ В α - И γ -ВИНИЛПИРИДИНАХ И ПОЛИМЕРАХ
ИЗ ЭТИХ МОНОМЕРОВ

И. С. Мазель, Е. А. Васильева-Соколова, Г. И. Кудрявцев

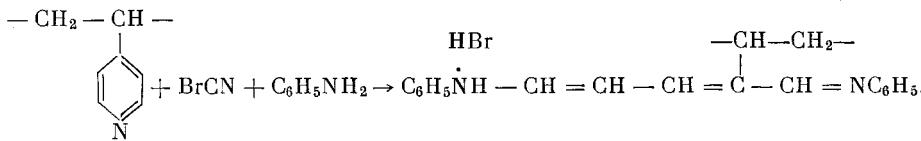
Известно, что пиридин и его гомологи, будучи превращены в соли с сильно полярным аммониевым комплексом, легко подвергаются гидролитическому расщеплению с разрывом кольцевой связи. Наибольшее ослабление кольцевых связей и, следовательно, максимальная легкость расщепления цикла в соли пиридиния достигаются при солеобразовании с такими соединениями, как бромциан, 2,4-динитрихлорбензол и др. [1, 2]. Агентами, с помощью которых в мягких условиях осуществляется разрыв цикла, являются амины и щелочи.

При расщеплении соли пиридиния с помощью анилина в качестве основного продукта образуется дианил глутаконового альдегида, являющийся одним из представителей класса полиметиновых (пиридиновых) красителей. Реакция протекает по следующей схеме:



В настоящей работе расщепление в условиях реакции Кенига было применено к полимерным винилпиридинам с целью получения новых полимерных соединений, содержащих в боковой цепи полиметиновые цепи, состоящие из пяти углеродных атомов.

Продуктом расщепления поливинилпиридины под действием бромциана и анилина должен являться полимер, содержащий звенья следующего строения:



Применение этой реакции к полимерным винилпиридинам представляет интерес также с точки зрения получения полимерных красителей полиметинового типа.

Расщеплению в условиях реакции Кенига были подвергнуты также α - и γ -винилпиридины.

В то время как из солей пиридиния при расщеплении количественно образуются производные глутаконового альдегида, легкость расщепления гомологов пиридина зависит от положения заместителей и их электронной плотности.

ронного влияния. Особенно неблагоприятно влияет на эту реакцию присутствие заместителя у α -углеродного атома пиридина.

Очевидно при этом, наряду с обычным стабилизующим действием заместителя, приобретают значение пространственные факторы. Так реакция расщепления пиридина при 0° в эфирном растворе под действием бромциана и анилина проходит на 96—98%, введение же в α -положение метокси- или ацетаминогруппы совершенно ее прекращает.

Так как ряду исследователей все-таки удалось, хотя и с очень небольшими выходами (8%), расщепить α -николин как по методу Кенига [3, 4], так и после многочисленных трудностей по методу Цинке [5], мы надеялись осуществить эту реакцию на полимерном α -винилпиридине, считая $-\text{CH}_2\text{—CH}_2-$ алкильным заместителем.

Из существующих методов расщепления [1, 2, 6, 7] нами был выбран метод Кенига, так как в продуктах присоединения к пиридину и его гомологам нитрильная группа, связанная с азотом, наиболее сильно разрыхляет кольцевые связи [3].

Общая методика превращения пиридиновых соединений в соединения с открытой цепью состояла в следующем: к охлаждаемому льдом спиртовому или эфирному раствору пиридинового основания добавляли двухкратный молярный избыток амина. К реакционной смеси при перемешивании и тщательном охлаждении прибавляли раствор бромциана в количестве, составляющем 1,05-кратный избыток по отношению к пиридиновому основанию. Раствор быстро приобретал ярко-красную окраску. В реакциях с полимерами продукт выделяли высаживанием эфиrom, а затем очищали от продуктов побочных реакций экстракцией эфиrom, ацетоном и хлороформом. Продукт расщепления γ -винилпиридина выпадал из раствора в виде кристаллического осадка.

В проводимых реакциях порядок прибавления реагентов и условия реакции, принятые нами по аналогии с описываемыми в литературе, не видоизменялись.

Расщепление пиридиновых звеньев в поли- γ -винилпиридине под действием амина и бромциана протекает с образованием полимерного продукта, окрашенного в ярко-красный цвет, что свидетельствует о протекании процесса расщепления и присутствии в цепи полимера остатков диамила глутаконового альдегида.

Не представляется возможным судить о содержании расщепленных звеньев пиридина в полимере на основании элементарного анализа, поскольку изменение содержания азота в результате превращения не является характерным, а содержание брома не может быть отнесено только к расщепленным звеньям, так как возможно присутствие в полимере остатков бромциановой соли γ -винилпиридина. О содержании в продукте реакции расщепленных звеньев пиридина судили по определению бромного числа полимера, учитывая, что бромированию подвергаются остатки анилина, входящие в состав диамила.

Методика предварительно была проверена на диамиле глутаконового альдегида, причем наблюдалось соответствие между теоретическим и найденным значением бромного числа.

Содержание расщепленных единиц в 100 звеньях полимера, найденное на основании бромного числа, составляет 18%.

По-видимому, в состав полимера, полученного в результате реакции, входят остатки диамила винилглутаконового альдегида, бромциановой соли γ -винилпиридина и остатки непрореагировавшего γ -винилпиридина. Присутствие в полимере звеньев диамила глутаконового альдегида позволяет отнести это соединение к наиболее просто построенным полимерным полиметиновым красителям.

В опытах, имевших целью расщепление поли- α -винил-пиридина, применялся как метод Кенига (взаимодействие пиридинового основания с бромцианом и анилином), так и метод Цинке (превращение пиридина в 2,4-

динитрохлорбензольную соль с последующим расщеплением амином). При взаимодействии раствора поли- α -винилпиридина с 2,4-динитрохлорбензолом был выделен полимер, содержащий в 100 остатках мономера в полимере 9,15% солеобразных единиц.

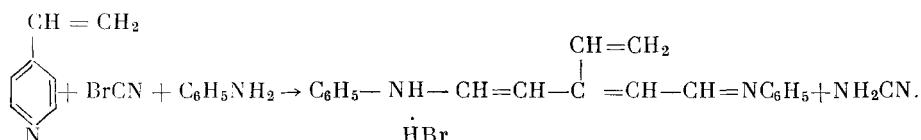
Попытки расщепления этого полимера под действием анилина и N-метиланилина привели к отрицательным результатам. Не удалось расщепить пиридиновые кольца в поли- α -винилпиридине при помощи бромциана с анилином или N-метиланилином. Образование окрашенного продукта наблюдалось лишь при расщеплении поли- α -винилпиридина под действием бромциана и тетрагидрохинолина, что, по-видимому, связано с большей основностью этого соединения по сравнению с анилином [3]. Однако содержание расщепленных тетрагидрохинолином единиц в полимерном продукте реакции составляет 3%.

В целях нахождения более эффективных условий, приводящих к расщеплению колец пиридина, была сделана попытка выделить бромциановую соль и подвергнуть ее последующему расщеплению амином. При действии бромциана на поли- α -винилпиридин был выделен полимер, содержащий 31,4% звеньев бромциановой соли поли- α -винилпиридина. Этот факт обращает на себя внимание в связи с тем, что, судя по литературным данным, бромциановые соли низкомолекулярных пиридиновых соединений не удавалось выделить из-за их крайней неустойчивости [3]. При действии аминов на полимерную соль также не наблюдалось расщепление.

Таким образом, целый ряд модификаций процесса практически не приводит к достижению эффекта расщепления. Такое же явление наблюдается при действии бромциана и анилина на мономерный α -винилпиридин: продукт реакции представляет собой слабо окрашенное следами расщепленного продукта в красный цвет вещество, идентифицированное как бромистоводородная соль анилина. Продукт расщепления не был выделен вообще.

Таким образом, в условиях реакции Кенига поли- α -винилпиридин ведет себя аналогично α -пиколину, подвергаясь расщеплению либо в очень незначительной степени (под действием тетрагидрохинолина), либо не расщепляясь вообще (анилин и другие амины).

В случае α -винилпиридина замещение на несколько более отрицательную группу, по сравнению с метильной в α -пиколине, не облегчает способности ядра расщепляться. С хорошими выходами удается превратить под действием анилина и бромциана γ -винилпиридин в соответствующий дианил. Реакция происходит по следующей схеме:



Продуктом реакции является не описанное ранее соединение — дианил- γ -винилглутаконового альдегида, представляющее собой кристаллическое вещество вишневого цвета, плавящееся с разложением при 184—186°; выход 60,3%.

Найдено, %: C 64,08; H 5,35; N 7,55; Br 22,38.
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Br}$. Вычислено, %: C 64,22; H 5,35; N 7,89; Br 22,55.

Исследовалась способность полученного дианила винилглутаконового альдегида к полимеризации. Учитывая склонность дианилов глутаконового альдегида циклизоваться при повышенной температуре с образованием N-арилпиридиниевых солей [8], применяли только методы низкотемпературной полимеризации.

Образование полимера не наблюдалось ни при применении в качестве катализатора BF_3 , ни методом радиационного облучения. В первом случае через раствор дианила винилглутаконового альдегида пропускали в течение 2 час. газообразный BF_3 . Реакцию проводили при перемешивании и охлаждении колбы льдом.

Радиационной полимеризации подвергали раствор мономера в диметилформамиде в течение 12 час. при источнике γ -излучения активностью 20 000 г-экв радия. Мощность дозы ~ 130 рентген/сек.

Экспериментальная часть

Поли- α -винил- и поли- γ -винилпиридины, применявшиеся в работе, были получены эмульсионной полимеризацией соответствующих мономеров в воде. Полимеризацию проводили в присутствии 0,3% персульфата калия и 2% Насоли олеиновой кислоты при 55°. Удельная вязкость 0,5%-ных растворов поли- α -винил- и поли- γ -винилпиридинов в метаноле была равна соответственно 1,267 и 0,373.

Бромцианская соль поли- α -винилпиридина. К 3 г поли- α -винилпиридинина, растворенного в 60 мл абсолютного метанола, при охлаждении льдом и при перемешивании добавляли 3,7 г BrCN , растворенного в метаноле. Высаживанием при помощи эфира выделен полимер желтого цвета, растворимый в воде и спирте. Найдено, что полимер содержит 13,08% азота и 11,72% брома. Вычисленное содержание брома в бромциановой соли поли- α -винилпиридинина 37,91%.

Соль поли- α - и нилпиридинина и 2,4-ди- α -хлорбензола. К 0,02 моля полимера, растворенного в 30 мл толуола, прибавляли 0,02 моля 2,4-дinitroхлорбензола, растворенного в 15 мл толуола. Реакция происходила в течение 4 час. при 100°. В полученном продукте содержалось 1,04% Cl, что указывает на 9,15%-ную степень превращения поли- α -винилпиридинина в динитрохлорбензолную соль.

Расщепление поли- γ -винилпиридинина под действием бромциана и N-метиланилина. К раствору 0,02 моля полимера в 20 мл метанола, находящегося в бане со льдом, прибавлено 0,04 моля N-метиланилина. К реакционной смеси при перемешивании прибавляли 0,025 моля бромциана, растворенного в 15 мл метанола; раствор сразу приобретает характерную ярко-красную окраску. При высаживании в эфир получен полимер, окрашенный в глубоко красный цвет. Полимер растворим в воде и метаноле. Степень превращения остатков пиридина в звенья с открытой цепью составляет 18%.

Расщепление γ -винилпиридинина бромцианом и анилином. К 0,02 моля γ -винилпиридинина прибавляли 0,04 моля анилина. Смесь оставляли во льду, затем при перемешивании прибавляли 0,025 моля BrCN в 10 мл сухого эфира. Раствор быстро приобретал красную окраску и продукт реакции выпадал в виде кристаллического осадка; выход 60,3%.

Найдено, %: C 64,08; H 5,31; N 7,55; Br 22,38.
 $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Br}$. Вычислено, %: C 64,22; H 5,35; N 7,89; Br 22,55.

Полученный дианил растворяется в метаноле, ацетоне, диметилформамиде; ограниченно растворим в воде. Вещество плавится с разложением при 184—186°.

Выводы

1. В результате расщепления пиридиновых колец в соли поли- γ -винилпиридинина под действием амина получены полимерные соединения, содержащие в боковой цепи остатки дианила глутаконового альдегида. Эти соединения могут рассматриваться как простейшие представители класса полимерных полиметиновых красителей.

2. α -Винилпиридин и его полимер, в отличие от γ -производного, не удается превратить в соединения с открытой цепью.

3. При расщеплении соли γ -винилпиридинина под действием амина получено не описание ранее соединение — дианил γ -винилглутаконового альдегида.

4. Дианил γ -винилглутаконового альдегида не полимеризуется под действием BF_3 и в условиях радиационного облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Zincke, Liebigs Ann. Chem., 330, 361, 1904; 338, 107, 1905.
2. W. Köning, Prakt. Chem., [2], 69, 105, 1904; [2], 70, 19, 1904.
3. A. Ф. Вомпе, Диссертация, 1951.
4. F. Hammel, R. J. Rathbone, J. Chem. Soc., 1947, 960.
5. Н. Е. Григорьева, В. И. Коваленко, Уч. зап. Харьковского гос. ун-та, 3, 87, 1950.
6. O. Baumgarten, Ber., 59, 1168, 1926.
7. O. Baumgarten, Ber., 64, 1045, 1931.
8. Н. Е. Григорьева, Тр. хим. фак-та и научно-исслед. ин-та химии ХГУ, 18, 209, 207.

FISSION OF PYRIDINE RINGS IN α AND γ -VINYLPYRIDINES AND THEIR POLYMERS

I. S. Mazel, E. A. Vasileva-Sokolova, G. I. Kudryavtsev

S u m m a r y

By amine fission of the pyridine rings in salts of poly- γ -vinylpyridine, polymeric compounds containing dianil glutamodialdehyde residues are formed. These compounds can be regarded as the simplest representatives of a class of polymeric polymethine dyes. Poly- α -vinylpyridine and its corresponding monomer in contrast to the γ -derivatives cannot be transformed into open chain compounds. The splitting action of amine upon the salt of α -vinylpyridinium results in the formation of the dianil of γ -vinylglutamic aldehyde in 60% yield. This compound does not polymerize in the presence of BF_3 or on irradiation with ionizing rays.