

УДК 678.01:54+678.745

**НЕКОТОРЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА, ОСНОВАННЫЕ
НА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ α -МЕТИЛЬНОЙ ГРУППЫ**

**I. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛ-N-МЕТИЛПИРИДИНИЯ
С АРОМАТИЧЕСКИМИ АЛЬДЕГИДАМИ**

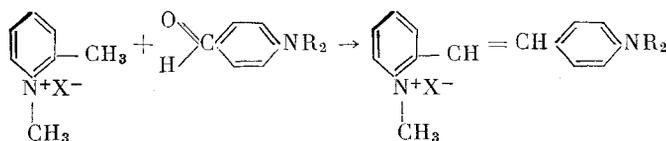
Г. И. Кудрявцев, Е. А. Васильева-Соколова

В последние годы винильные производные пиридина и его гомологов нашли применение при сополимеризации с некоторыми мономерами (акрилонитрил, бутадиен и др.). Несмотря на высокую реакционную способность и многообразие реакций пиридина и его гомологов, процессы полимераналогичных превращений полимеров, содержащих пиридиновые циклы, изучены очень мало. Исследования в этой области ограничиваются работами по превращению полимерных винилпиридинов в соли при реакциях с кислотами [1], а также по превращению в некоторые четвертичные соли [2]. В работе Качальского [3] изучен процесс гидрирования поли-2- и поли-4-винилпиридина, приводящий к образованию полимерных винилпиперидинов.

По-видимому, процессы химических превращений могут явиться эффективным путем модификации свойств сополимеров, содержащих остатки винилпиридина, в частности волокна, полученного из сополимера акрилонитрила с 2-метил-5-винилпиридином. Подвергая превращению полимеры винилпиридина, удастся получить новые полимерные соединения, неизвестные до сих пор в силу недоступности мономеров. С этой точки зрения поли-2-метил-5-винилпиридин является особенно интересным объектом, по сравнению с остальными известными полимерами винилпиридина, так как это соединение имеет реакционноспособную α -метильную группу.

Известно, что метильная группа, находящаяся в α - или γ -положении к азоту гетероцикла способна к большому числу реакций конденсации [4]. Стремление азота, соединенного двойной связью с углеродом, уплотнить свою электронную оболочку вызывает ослабление связи водорода с углеродом в метильной группе. Дальнейшую поляризацию связи можно вызвать, лишив гетероатом имеющейся у него пары электронов путем образования оиевой связи. Поэтому галоидалкильные производные хинолинов уже легко вступают не только в альдольную конденсацию, но и способны реагировать с нитрозосоединениями, давая азометины, а также взаимодействовать с диазосоединениями.

Практическим результатом реакции галоидалкилатов гетероциклов с альдегидами является синтез большого числа полиметинового красителей, в частности диалкиламиностирильных красителей, образующихся по схеме:



На основании реакции конденсации соединений, имеющих активную метильную группу, с индоленилальдегидом синтезированы красители для ацетатного шелка (так называемые астразоны), которые оказались активными также и для крашения волокна «нитрон».

В связи с тем, что 2-метил-5-винилпиридин (МВП) применяется для производства волокна в виде сополимеров с акрилонитрилом, представляет интерес выяснение возможности синтеза красителя непосредственно на сополимере, путем взаимодействия α -метильной группы поли-2-метил-5-винилпиридина (ПМВП) с компонентами, содержащими альдегидную группу.

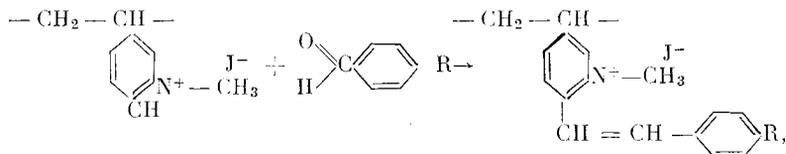
В настоящей работе изучалась реакционная способность метильной группы пиридинового ядра в полимерном соединении на примере взаимодействия с различными альдегидами.

Экспериментальная часть

Получение солей поли-2-метил-5-винил-N-метилпиридиния. Йодметилат ПМВП был получен следующим образом: к 2,25 г полимера, растворенным в 50 мл бензилового спирта, были добавлены 5,4 мл йодистого метила. Раствор нагревали при перемешивании в течение 6 час. при 60°, а затем оставляли на ночь. Полимер выделяли из раствора добавленным избытком эфира, сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ и хранили в темноте. Выход полимера составил 92% от теоретического. Содержание йода 46,70%, что отвечает 96%-ой степени превращения полимера в йодметильное производное. Удельная вязкость 0,5%-ного водного раствора полимера 4,73 (вязкость 0,5%-ного раствора исходного полимера ПМВП в спирте 1,62).

Метилсульфат-поли-2-винил-5-метил-N-метилпиридиния, в отличие от йодметилата ПМВП, полученного в результате взаимодействия полимера с йодистым метилом, синтезирован полимеризацией соответствующего мономера — метилсульфата 2-метил-5-винил-N-метилпиридиния [6]. Полимеризации подвергали водный раствор мономера в присутствии H₂O₂ при 60°. Время полимеризации 16 час. Вязкий раствор выливали в избыток ацетона, причем полимер выпадал в виде белого порошка. Выход полимера 96%. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора полимера в воде 3,0.

Взаимодействие солей поли-2-метил-5-винил-N-метилпиридиния с ароматическими альдегидами. Реакцию соли поли-5-метил-5-винил-N-метилпиридиния с альдегидами, происходящую по схеме:



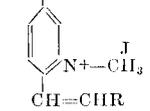
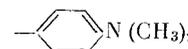
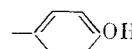
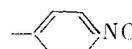
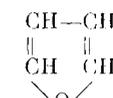
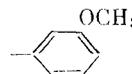
проводили в присутствии небольших добавок пиперидина, ускоряющего взаимодействие солей пиридиния с альдегидами.

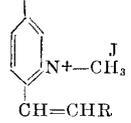
В результате ряда предварительных опытов была принята следующая методика проведения опытов: 2 г йодметилата ПМВП были растворены в 60 мл абсолютного бензилового спирта. К раствору добавлены 2 мл пиперидина и альдегид в количестве, составляющем трехкратный молярный избыток по отношению к рассчитанному по реакции. Реакционную смесь нагревали при 75—80° в течение 10 час. Реакцию с диметилсульфатной солью полимера проводили, применяя в качестве растворителя абсолютный метанол. Опыты проводили как при 75—80° (10 час.), так и при комнатной температуре в течение 72 час. Продукты реакции выделяли путем высаживания полимера из раствора избытком эфира, фильтровали и экстрагировали растворителем, извлекающим альдегид из полимера. Образцы сушили при комнатной температуре в вакуум-эксикаторе над P₂O₅. Все операции по выделению полимерных продуктов, а также последующее хранение производили в темноте. Применявшиеся альдегиды очищали непосредственно перед опытами и они имели константы, соответствующие литературным данным.

Глубину реакции конденсации молекул альдегида с полимером определяли на основании изменения содержания йода или серы в продукте реакции, по сравнению с исходной солью, и выражали в процентах.

Опытным путем было установлено время, необходимое для достижения достаточной полноты реакции. При взаимодействии полимера с *m*-диметиламинобензальдегидом в описанных выше условиях реакции при продолжительности реакции 6, 10 и 18 час. количество прореагировавших единиц альдегида составляет соответственно:

Взаимодействие солей поли-2-метил-5-винил-N-метилпиридиния с ароматическими альдегидами

Опыт, №	Навеска полимера, г	Альдегид, участвовав- ший в реак- ции *	Продукт реакции				Результаты анализа, %		R в элементарном звене продукта реакции $-\text{CH}_2\text{CH}-$ 	Теоретическое содержание в продукте реакции, %	
			вес про- дукта реакции, г	цвет полимера	растворимость	присоеди- нение альдегида к полиме- ру, %	J	S		J	S
Подметилат полимера **											
1	2,0	ДМАБА	2,12	Красный	В крезоле	54,80	39,10	—		32,4	—
2	2,8	ОБА	2,78	Желтый	В H ₂ O, бензиловом спирте 10%-ной HCl	32,50	42,43	—		34,80	—
3	2,5	НБА	3,42	То же	Набухает в крезоле	70,5	36,40	—		32,2	—
4	1,0	Ф	1,36	Коричневый	В крезоле	78,0	39,40	—		37,35	—
5	1,5	МБА	1,78	Желтый	В диметилформамиде, бензиловом спирте, крезоле	62,0	38,50	—		33,51	—
6	1,5	БА	—	Светло-желтый	В воде, крезоле	42,70	42,31	—		36,4	—

Опыт, №	Навеска полимера, г	Альдегид, участвовав- ший в реак- ции *	Продукт реакции				Результаты анализа, %		R в элементарном звене продукта реакции $\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{CH---} \\ \\ \text{---} \end{array}$ 	Теоретическое содержание в продукте реакции, %	
			вес про- дукта реакции, г	цвет полимера	растворимость	присоеди- нение альдегида к полиме- ру, %	J	S		J	S
Метилсульфат полимера***											
7	0,70	ДМАБА	0,85	Ярко-красный	В спирте, ацетоне, во- де, хлороформе	92	—	8,68	То же, что 1, но в ви- де метилсульфатной соли	—	8,40
8	0,7	НБА	0,79	Желтый	В диметилформамиде, крезоле	95	—	8,70	То же, что 3, но в ви- де метилсульфатной соли	—	8,47
9	1,0	КА	1,20	Ярко-красный	В метаноле, бензоле, ацетоне, хлороформе	86	—	9,50	$\text{---CH=CHC}_6\text{H}_5$	—	8,90
10	1,0	Ф	1,32	Коричневый	В бензиловом спирте, диметилформамиде	94	—	9,03	То же, что 4, но в ви- де метилсульфатной соли	—	9,28
11	0,7	ТА	0,83	Желтый	Нерастворим	—	—	9,07	—	—	8,86

* ДМАБА — *n*-диметиламинобензальдегид, ОБА — *n*-оксibenзальдегид, НБА — *n*-нитробензальдегид, МБА — *m*-метоксibenзальдегид, БА — бензальдегид, Ф — фурфурол, КА — коричный альдегид, ТА — терефталевый альдегид. ** Содержание йода 46,15%. *** Содержание серы 13,05%.

46,42; 54,80 и 55,2%; при реакции с *n*-нитробензальдегидом при тех же промежутках времени: 37,8; 68,2 и 70,5%. На основании этих результатов было установлено для последующих опытов, имевших целью получить сравнительные данные о действии альдегидов на полимер, время реакции 10 час.

Результаты взаимодействия солей поли-2-метил-5-винилпиридиния с ароматическими альдегидами представлены в таблице. Из данных таблицы следует, что степень превращения солей поли-2-метил-5-винилпиридиния в соответствующие стильбазоловые производные существенно меняется в зависимости от применяемого альдегида.

В случае йодметилата ПМВИ наиболее высокая степень превращения достигается при взаимодействии с фурфуролом (78%) и с *n*-нитробензальдегидом (70,5%) (опыты 3 и 4 в таблице). Метилсульфат поли-2-метил-5-винил-*N*-метилпиридиния вступает в реакцию с альдегидами значительно легче, чем йодметильное производное. В опытах с *n*-диметиламинобензальдегидом, *n*-нитробензальдегидом, коричным альдегидом и фурфуролом глубина конденсации при 75—80° составляет соответственно 92, 95, 86 и 94%.

Метилсульфатные производные полимера легко реагируют с альдегидами при комнатной температуре. Полимерный йодметилат реагирует с альдегидами на холоду в крайне незначительной степени. Опыты по взаимодействию метилсульфата поли-2-метил-5-винил-*N*-метилпиридиния с *n*-диметиламинобензальдегидом, нитробензальдегидом и фурфуролом показали, что при комнатной температуре и при времени реакции 72 часа степень превращения полимера в стильбазоловые производные составляет соответственно 80, 88 и 92%.

Продукты взаимодействия солей поли-2-метил-5-винил-*N*-метилпиридиния с альдегидами являются полимерными аналогами низкомолекулярных стильбазоловых соединений. Подобно им полученные полимеры являются светочувствительными соединениями, причем не только под действием УФ-света, но и обычного дневного света. Полимеры теряют способность растворяться при длительном пребывании на свету.

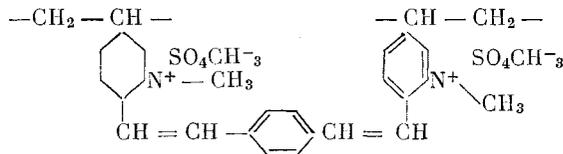
Действие УФ-света на растворы полимерных стильбазоловых соединений приводило к частичному выпадению полимера из раствора в виде нерастворимого осадка. Спиртовой раствор полимера, полученного при конденсации соли пиридиния с *n*-диметиламинобензальдегидом, помещенный в ампулу из кварцевого стекла, был подвергнут облучению УФ-светом (лампа ПРК-20) в течение 8 час. Выделенный из раствора полимер содержал 38% нерастворимой фракции. Продукт конденсации соли полимера с коричневым альдегидом, подвергнутый облучению в тех же условиях, содержал 46% нерастворимого полимера. Таким образом, полученные полимерные стильбазоловые соединения являются светочувствительными и переход их в нерастворимое состояние происходит легко.

Характерной является окраска продуктов конденсации с альдегидом. Так, продукты взаимодействия солей пиридиния с *n*-диметиламинобензальдегидом окрашены в красивый красный цвет; с коричневым альдегидом — в ярко-желтый. Такую же окраску имеют соответствующие низкомолекулярные аналоги — стирольные красители.

Полученные продукты конденсации солей пиридиния с ароматическими альдегидами являются представителями полимерных цианиновых (стироловых) красителей.

Взаимодействие солей поли-2-метил-5-винил-*N*-метилпиридиния с бифункциональным соединением — терефталевым альдегидом — приводило к образованию нерастворимых «сшитых» продуктов. При введении терефталевого альдегида в раствор соли полимера в присутствии пиперидина быстро наступала желатинизация раствора и выделенный полимер не растворялся ни в одном из описанных растворителей.

Строение полимера, «сшитого» под действием терефталевого альдегида, может быть представлено схемой:



Судя по тому, что содержание серы в продукте реакции падает с 13,05% (метилсульфатная соль полимера) до 9,07%, количество реагировавших с полимером молекул терефталевого альдегида очень высоко. Теоретическое содержание серы в продукте полного присоединения терефталевого альдегида к соли полимера 8,86%.

Особый интерес в качестве полимерных красителей могли бы представлять продукты конденсации солей поли-2-метил-5-винил-*N*-метилпиридиния с индоленилальдегидом, так как известно, что особенно ценными свойствами, в частности высокой светостойкостью, обладают индокарбоцианиновые красители, получаемые при конденсации компонентов, содержащих активную метильную группу с индоленилальдегидом [7]. Для синтеза таких красителей в основном применяют 2-метилиндол, 2-метилбензотриазол и др. Красители на основе индоленилальдегида и пиридиновых оснований неизвестны.

Проведенные нами опыты по конденсации солей поли-2-метил-5-винил-*N*-метилпиридиния с индоленилальдегидом не привели к успеху. Реакцию проводили при нагревании соли полимера и индоленилальдегида, растворенных в бензиловом спирте,

в присутствии пиперидина. Из реакционной смеси была выделена неизменная соль поли-2-метил-5-винил-N-метилпиридиния.

Проведение этой реакции в среде уксусной кислоты как в присутствии пиперидина, так и без добавления его также не было успешным.

Опыты по взаимодействию индоленилальдегида с йодметилатом лутидина в описанных выше условиях реакции показали, что и в этом случае реакция не происходит. По-видимому, неспособность соли полимера реагировать с индоленилальдегидом объясняется не полимерным характером этого соединения, например стерическими затруднениями, а, по-видимому, меньшей реакционной способностью α -метильной группы пиридиновых оснований по сравнению с гетероциклами, конденсированными с бензольным кольцом.

Выводы

1. Изучена реакция солей поли-2-метил-5-винил-N-метилпиридиния с ароматическими альдегидами, приводящая к образованию полимерных стильбазолов. Некоторые из полученных соединений являются полимерными красителями цианинового типа.

2. Продукты конденсации солей поли-2-метил-5-винил-N-метилпиридиния являются светочувствительными полимерами. Процесс перехода этих полимеров в нерастворимое состояние происходит под влиянием дневного света и очень быстро при освещении УФ-светом.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию
24 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Fuoss, M. Watanabe, J. Polymer Sci., 48, 5, 1960.
2. R. M. Fuoss, U. P. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
3. A. Katchalsky, R. Rosenheck, J. Polymer Sci., 23, 955, 1957.
4. Гетероциклические соединения (Под ред. Эльдерфилда), Изд. ин. лит., 1953, стр. 379.
5. C. F. Koelsch, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2126, 1944.
6. G. M. Leubner, пат. США 2811510, 1957; РЖХим., 1960, 62743.
7. Р. Венкатараман, Химия синтетических красителей, Госхимиздат, 1957, стр. 1341.

SOME CHEMICAL CONVERSIONS OF POLY-2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE BASED ON REACTION OF THE α -METHYL GROUP. I. REACTION OF POLY-2-METHYL-5-VINYL-N-METHYLPYRIDINIUM SALTS WITH AROMATIC ALDEHYDES

G. I. Kudryartsev, E. A. Vasileva-Sokolova

S u m m a r y

In order to enhance the reactivity of the α -methyl group of poly-2-methyl-5-vinylpyridinium derivatives of the polymer, poly-2-methyl-5-vinyl-N-methylpyridinium and poly-2-methyl-5-methyl-N-methylpyridinium methyl sulfate, were prepared. The ability of these derivatives to condense with the aromatic aldehydes *p*-dimethylamino-benzaldehyde, *p*-hydroxybenzaldehyde, *p*-nitrobenzaldehyde *m*-methoxybenzaldehyde, benzaldehyde, furfural, cinnamic aldehyde and terephthalaldehyde has been investigated. In all cases the corresponding polymeric compounds were obtained, the percentage addition of aldehyde of which varied from 32.5 to 95, depending upon the nature of the aldehyde and of the poly-2-vinyl-5-methylpyridinium salt. The products of the reaction between poly-2-vinyl-5-methylpyridinium salts with aldehydes are polymeric stilbazole compounds, sensitive not only to ultraviolet but also to ordinary daylight. After long exposure to light they become non-soluble. A number of condensation products of the poly-2-methyl-5-vinylpyridinium salts with aromatic aldehydes are colored and can be regarded as polymeric cyanine (styryl) dyes. The reaction of the polymeric pyridinium salt with terephthalaldehyde is accompanied by crosslinking, resulting in the formation of insoluble products.