

УДК 541.64+678.675

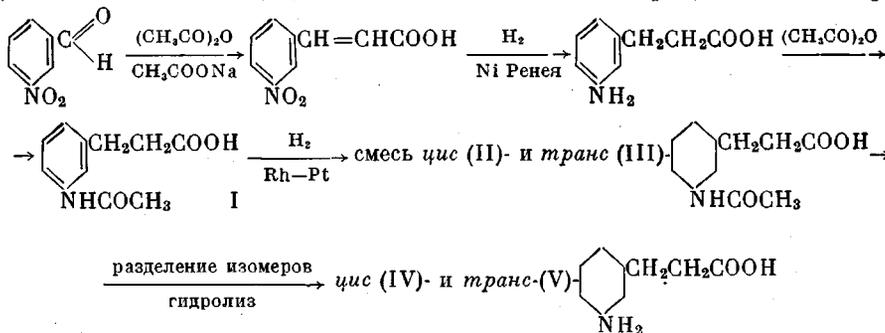
**СИНТЕЗ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ ЦИС- и ТРАНС-ИЗОМЕРОВ
β-(3-АМИНОЦИКЛОГЕКСИЛ)ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ***

*Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, Т. В. Демидова,
И. В. Первухина, Г. А. Токарева*

Ранее нами были синтезированы *цис*- и *транс*-изомеры 4-аминоциклогексилуксусной [1] и β-(4-аминоциклогексил)пропионовой [2] кислот и исследованы продукты их поликонденсации. Как и следовало ожидать, полиамиды на основе *транс*-изомеров этих аминокислот оказались значительно более термостабильными, чем полиамиды на основе *цис*-изомеров. Взаимного перехода *цис*- и *транс*-форм при поликонденсации не наблюдалось.

Продолжая изучение полиамидов на основе ω-аминокислот циклогексанового ряда, мы синтезировали ранее не известные *цис*- и *транс*-β-(3-аминоциклогексил)пропионовые кислоты (*цис*-ЗАЦП и *транс*-ЗАЦП) и полиамиды на их основе.

Исходным продуктом для получения *цис*- и *транс*-ЗАЦП явилась β-(*m*-N-ацетиламинофенил)пропионовая кислота, синтезированная нами из *m*-нитробензальдегида [3] по схеме, примененной нами ранее при синтезе β-(4-аминоциклогексил)пропионовых кислот из *p*-нитробензальдегида [4]:



При гидрировании β-(*m*-N-ацетиламинофенил)пропионовой кислоты (I), которое осуществлялось на родиево-платиновом катализаторе [5] при 3 ат и 60° в уксусной кислоте, с выходом 75%, считая на (I), выделено кристаллическое вещество с т. пл. 142—143° (II), элементарный состав и свойства которого соответствуют β-(3-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовой кислоте; остальные 25% представляют собой маслообразное вещество (III), не закристаллизовывающееся в течение нескольких месяцев. После гидролиза (III) нагреванием с разбавленной серной кислотой и пропускания гидролизата через анионит выделена β-(3-аминоциклогексил)пропио-

* 3-е сообщение из серии «Полиамиды на основе аминокислот циклогексанового ряда».

новая кислота с т. пл. 266—268°. При гидролизе маслообразного вещества (III) выделена β -(3-аминоциклогексил)пропионовая кислота, имеющая т. пл. 241—242°. Основываясь на правиле Ауверса — Скита для 1,3-дизамещенных циклогексана в его современной формулировке [6], а также на том, что β -(3-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовая кислота с т. пл. 142—143° (II) является основным продуктом гидрирования, осуществлен-

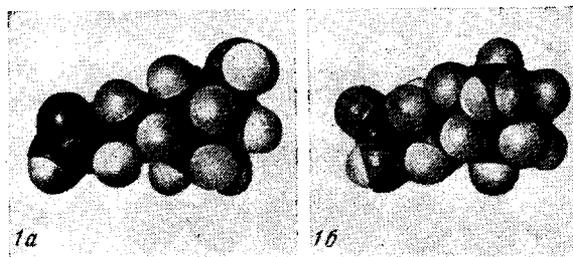


Рис. 1. Пространственные модели молекул *цис*- (а) и *транс*- (б)- β -(3-аминоциклогексил)пропионовых кислот (*цис*- и *транс*-ЗАЦП)

ного в кислой среде на эффективном катализаторе, ей, так же как и β -(3-аминоциклогексил)пропионовой кислоте с т. пл. 266—268° (IV), можно приписать *цис*-конфигурацию, а β -(3-аминоциклогексил)пропионовой кислоте с т. пл. 241—242° (V) — *транс*-конфигурацию. Пространственные модели молекул *цис*- и *транс*-ЗАЦП изображены на рис. 1.

Поликонденсация *цис*- и *транс*-ЗАЦП

Исходный мономер	Режим поликонденсации	η^*	Т. пл. **, °C
<i>цис</i> -ЗАЦП	1,5 часа при 240°, 1 час подъем температуры от 240 до 270°, 4 часа при 270°	0,52	300—305
То же	1 час при 240°, 1,5 часа подъем температуры от 240 до 270°, 8,5 часа при 270°	0,78	300—305
<i>транс</i> -ЗАЦП	3 часа при 260°	0,12	170—175
То же	1,5 часа подъем температуры от 225 до 261°, 6 час. при 261°	0,21	

* η — удельная вязкость 0,5%-ного раствора полиамида в крезоле.
 ** Из термомеханической кривой.

Поликонденсацию *цис*- и *транс*-ЗАЦП проводили нагреванием в токе азота при 225—270° (см. таблицу). Полиамиды *цис*- и *транс*-ЗАЦП в зависимости от условий поликонденсации получают в виде белого спекшегося порошка или прочного прозрачного блока. Оба полиамида растворимы в обычных растворителях для полиамидов: в крезолах, феноле, концентрированной серной, муравьиной и трифторуксусной кислотах.

Интересно отметить, что *цис*- и *транс*-ЗАЦП при поликонденсации полностью превращаются в соответствующие полиамиды, хотя можно было предполагать образование некоторого количества бициклического соединения, содержащего семичленное лактамное кольцо:

К статье Р. С. Муромовой, к стр. 1285

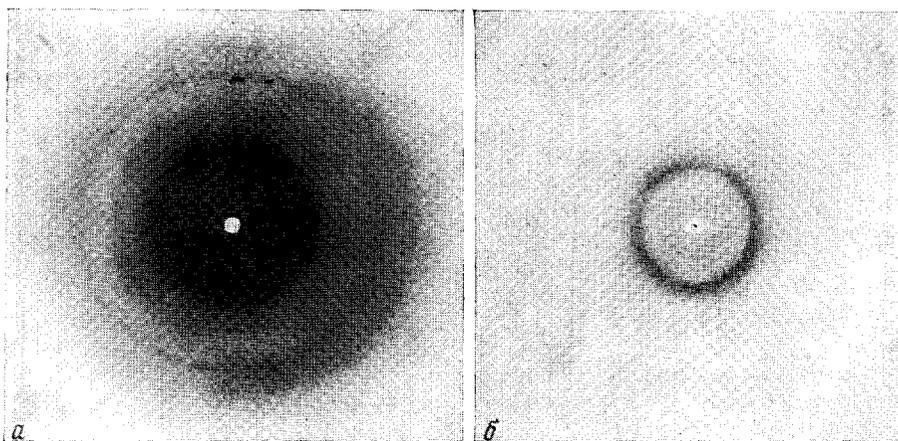
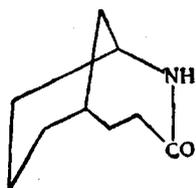


Рис. 3. Рентгенограммы полиамидов *cis*-изомеров ЗАЦП (а) и 4АЦП (б)



Термомеханические кривые полиамидов *цис*- и *транс*-3АЦП приведены на рис. 2. Как видно из приведенных кривых, полиамид на основе *цис*-3АЦП имеет т. пл. 300—305°, т. е. на 130° выше температуры плавления

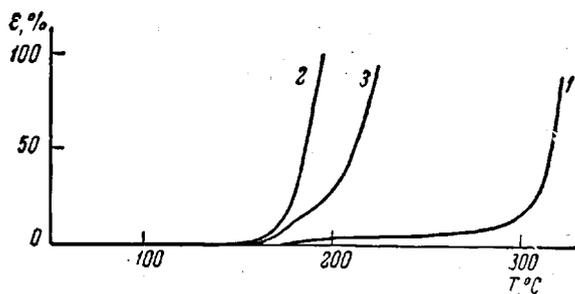


Рис. 2. Термомеханические кривые полиамидов β-(3- и 4-аминоциклогексил)пропионовых кислот:
1 — *цис*-3АЦП; 2 — *транс*-3АЦП, 3 — *цис*-4АЦП

полиамида *транс*-3АЦП. Интересно сравнить температуру плавления полиамида *цис*-3АЦП с температурой плавления полученного нами ранее полиамида на основе *цис*-изомера β-(4-аминоциклогексил)пропионовой

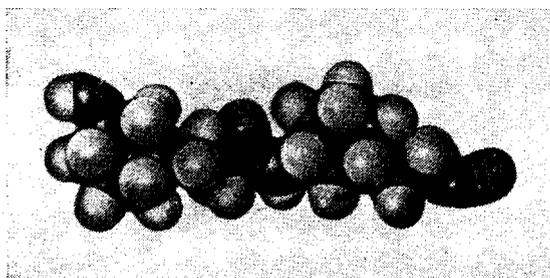


Рис. 4. Пространственные модели отрезка цепи полиамида *цис*-изомера 3-АЦП

кислоты [2] — *цис*-4АЦП, термомеханическая кривая которого также приведена на рис. 2. Как видно при сравнении термомеханических кривых этих двух полиамидов, полиамид на основе *цис*-3АЦП значительно более термостабилен и плавится на 100° выше, чем полиамид *цис*-4АЦП. При сравнении рентгенограмм этих полиамидов (рис. 3, см. вклейку к стр. 1280) видно, что полиамид на основе *цис*-3АЦП обладает более высокой степенью кристалличности, чем полиамид *цис*-4АЦП. Разница в свойствах этих полиамидов проявляется и при формировании из них волокон: если полиамид *цис*-3АЦП при формировании из расплава на модельном прядильном устройстве [7] образует прочные эластичные волокна, способные к ориентационной вытяжке в 4—5 раз (температура формирования 315—345°, температура вытяжки 150—200° [8]), то из полиамида на основе *цис*-

4АЦП удается получить лишь короткие отрезки слабых волокон, не способных к вытяжке ни на холоду, ни при нагревании.

Такое соотношение свойств полиамидов на основе *цис*-изомеров 3- и 4-аминоциклогексилпропионовых кислот легко объяснить при рассмотрении их конформаций. Полиамид *цис*-ЗАЦП построен из структурных остатков аминциклогексилалкановой кислоты, амини- и алкиленкарбоксильная группы которой, так же как и в случае *транс*-4АЦП, занимают экваториальные положения; полиамиды *цис*-4АЦП и *транс*-ЗАЦП построены из структурных остатков аминокислот, в которых амини- и алкиленкарбоксильные группы находятся соответственно в аксиальном и экваториальном положениях. Диэкваториальное положение заместителей в *цис*-ЗАЦП и *транс*-4АЦП обеспечивает большую молекулярную симметрию и лучшую степень упаковки цепей макромолекул полиамида, чем аксиально-экваториальное положение, как это имеет место в случае *цис*-4АЦП и *транс*-ЗАЦП. Пространственная модель полиамида на основе *цис*-изомера ЗАЦП изображена на рис. 4.

Экспериментальная часть

β -(*m*-N-Ацетиламинофенил)пропионовая кислота (I). Из 66 г *m*-нитробензальдегида с т. пл. 57—58°, 30 г безводного ацетата натрия и 90 мл уксусного ангидрида нагреванием при 180° в течение 8 час. получают 77 г *m*-нитрокоричной кислоты (выход 89,5% от теоретич.) с т. пл. 199—200° (т. пл. 196—197° [9]; 192—194° [10]). Раствор 10 г *m*-нитрокоричной кислоты в 250 мл 1%-ного водного едкого натра гидрируют на никеле Ренея при 20° и 100 ат. По окончании гидрирования катализатор отфильтровывают, а раствор подкисляют соляной кислотой до pH = 5, отфильтровывают осадок гидроокиси алюминия, фильтрат упаривают в вакууме в токе азота досуха. Сухой остаток нагревают 15 мин. на кипящей водяной бане с 20 мл уксусного ангидрида, затем добавляют 120 мл воды, смесь нагревают до полной гомогенизации реакционной массы, кипятят с углем, фильтруют и оставляют на 12 час. Выпадают кристаллы (I) с т. пл. 155—150° (выход от теоретич. 79%, считая на *m*-нитрокоричную кислоту). При кристаллизации 10 г I из 150 мл воды получают 7,5 г I с т. пл. 158—159° (т. пл. 162° [11]).

Смесь *цис*- и *транс*- β -(3-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовых кислот. 10 г I с т. пл. 158—159° в 30 мл ледяной уксусной кислоты гидрируют при 60° и 3 ат на 0,89 г родиево-платинового катализатора [5]. Реакция заканчивается в течение 3,5 час. *, катализатор отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме в токе азота; полученный маслообразный остаток высушивают в вакуум-эксикаторе над щелочью, после чего масло частично закристаллизовывается. Смесь масла и кристаллов растирают с 20 мл ацетона, кристаллы отфильтровывают, маточник упаривают и получают 2,54 г маслообразного вещества (III), не закристаллизовывающегося ни при продолжительном стоянии, ни при охлаждении. Осадок (II), полученный после отделения ацетонового маточника (7,87 г), имеет т. пл. 138—140°; выход, считая на I, 74,5 от теоретич. После трехкратной кристаллизации из 20%-ной уксусной кислоты получают 5,57 г II с т. пл. 142,0—143,0°. Последующая кристаллизация не изменяет температуры плавления.

Найдено, %: С 61,20, 61,53; Н 9,10, 9,00; N 6,51; 6,56
C₁₁H₁₉NO₃. Вычислено, %: С 61,97; Н 8,92; N 6,57.

цис- β -(3-Аминоциклогексил)пропионовая кислота (IV). 4,29 г II с т. пл. 142,0—143,0° и 22 мл 20%-ной серной кислоты нагревают 40 час. на кипящей водяной бане с обратным холодильником, разбавляют 68 мл воды и пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10П. Раствор упаривают в вакууме в токе азота досуха. Получают 3,01 г IV с т. пл. 265—267°; выход 85,3% от теоретич., считая на II. После двукратной кристаллизации из 25%-ного водного ацетона получают IV с т. пл. 266—268°.

Найдено, %: С 62,91, 62,81; Н 9,9, 9,7; N 8,08, 7,94
C₉H₁₇NO₂. Вычислено, %: С 63,20; Н 9,92; N 8,18.

транс- β -(3-Аминоциклогексил)пропионовая кислота (V). 9,07 г III, полученного в результате нескольких опытов гидрирования, и 45 мл 20%-ной серной кислоты нагревают на водяной бане в течение 100 час., гидролизат разбавляют 135 мл воды и пропускают через колонку с анионитом ЭДЭ-10П. Полученный рас-

* Гидрирование I в тех же условиях, но в присутствии катализатора Адамса, заканчивается за 12 час.

твор упаривают в вакууме в токе азота. Получают 4,65 г V с т. пл. 241—242°. После кристаллизации из 40 мл 50%-ного водного ацетона получают 0,65 г V с т. пл. 241—242°.

Найдено, %: С 62,92, 62,67; Н 10,16, 10,15; N 7,87, 7,90.
C₉H₁₇O₂N. Вычислено, %: С 62,20; Н 9,92; N 8,18

Выводы

1. Впервые получены *цис*-β-(3-N-ацетиламиноциклогексил)пропионовая кислота, *цис*- и *транс*-β-(3-аминоциклогексил)пропионовые кислоты; соответствующие конфигурации приписаны им на основании правила Ауверса — Скита в его современной интерпретации и на основании того, что *цис*-изомер получается в преимущественном количестве при гидрировании в кислой среде на эффективном катализаторе.

2. Получены полиамиды на основе *цис*- и *транс*-изомеров β-(3-аминоциклогексил)пропионовой кислоты с температурой плавления 300—305 и 170—175° соответственно.

3. Показана разница в свойствах полиамидов на основе *цис*-изомеров β-(3- и 4-аминоциклогексил)пропионовых кислот, заключающаяся в том, что полиамид *цис*-3-аминоциклогексилпропионовой кислоты обладает значительно более высокими температурой плавления и степенью кристалличности, чем полиамид *цис*-β-(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты, а также в том, что полиамид *цис*-β-(3-аминоциклогексил)пропионовой кислоты, в отличие от полиамида *цис*-β-(4-аминоциклогексил)пропионовой кислоты, образует из расплава прочные эластичные волокна, способные к ориентационной вытяжке.

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

Поступила в редакцию
31 VIII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Муромова, И. Н. Афанасьева, Высокомолек. соед., 5, 1461, 1963.
2. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина, Высокомолек. соед., 5, 1473, 1963.
3. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Шхиянц, И. В. Первухина, Авт. свид. № 162137, 1963; Бюлл. изобретений, 1964, № 9.
4. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева, И. В. Первухина, Авт. свид. № 148064, 1962; Бюлл. изобретений, 1962, № 12; И. Д. Плетнева, Р. С. Муромова, И. В. Первухина, Ж. общ. химии, 31, 1815, 1964.
5. S. Nishimura, Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 566, 1960.
6. Сб. Стереохимия производных циклогексана, Изд. ин. лит., 1958, стр. 22, 23.
7. М. Б. Сигал, Г. И. Кудрявцев, Т. Н. Козирова, Химич. волокна, 1959, № 5, 29.
8. Р. С. Муромова, И. Д. Плетнева и др., Авт. свид. по заявке № 832661, 1963.
9. F. Tiemann, H. Oppermann, Ber., 13, 2060, 1880.
10. Сб. Синтезы органических препаратов, т. 1, Изд. ин. лит., 1949, стр. 302.
11. A n a n t a K u m a r D e, J. Indian Chem. Soc., 5, 31, 1928.

POLYAMIDES FROM CYCLOHEXANIC AMINO ACIDS. THE SYNTHESIS AND POLCONDENSATION OF *CIS*- AND *TRANS*-ISOMERS OF β-(3-AMINOCYCLOHEXYL) PROPIONIC ACID

R. S. Muromova, I. D. Pletneva, T. V. Demidova,
I. V. Pervukhina, G. A. Tokareva

Summary

Cis-β-(3-N-Acetylaminocyclohexyl)propionic acid, *cis*- and *trans*-β-(3-aminocyclohexyl)propionic acids and polyamides from them have been synthesized for the first time. The properties of the polyamides from the *cis*-isomers of the 3- and 4-aminocyclohexylpropionic acids have been compared and it has been shown that the former, contrary to the latter, form strong fibers from the melt and possess much higher melting points and greater degrees of crystallinity.