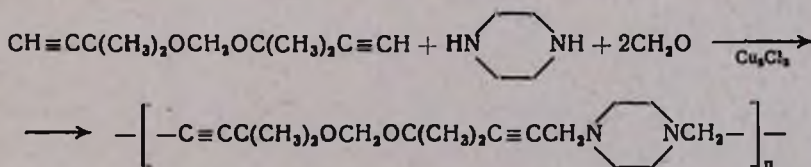


Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 11 X 1972

Реакция Манниха с участием ацетиленовых соединений давно применяется для синтеза ацетиленовых аминов [1]. Однако для получения ацетиленовых полиаминов эта реакция до сих пор не была использована. Настоящая работа посвящена изучению возможности синтеза полиаминов на основе α, ω -диацетиленовых соединений по реакции Манниха. Как показали опыты, поликонденсация α, ω -диацетиленовых соединений с формальдегидом (в виде параформа) и дивторичными или первичными аминами в мольных соотношениях, соответственно 1 : 2,5 : 1, в среде органического растворителя (бензол, диоксан, изопропиловый и изоамиловый спирты) в присутствии каталитических количеств однохлористой меди гладко протекает в интервале 90—120° с образованием линейнорастворимых (в спиртах, ацетоне, бензоле и в разбавленной соляной кислоте) полимерных оснований Манниха. Попытки осуществить поликонденсацию без катализатора или в присутствии FeCl_3 не увенчались успехом.

С целью нахождения оптимальных условий изучено влияние растворителя, концентрации компонентов и катализатора, а также продолжительности реакции на поликонденсацию формаль диметилэтинилкарбинола (ФДМЭК) с пиперазином и формальдегидом (табл. 1).



С таким же успехом могут быть использованы формали других ацетиленовых спиртов (табл. 2), однако, в случае формали пропаргильового спирта полученный полимер не растворяется ни в органических растворителях, ни в кислотах, причем структурирование происходит в процессе поликонденсации.

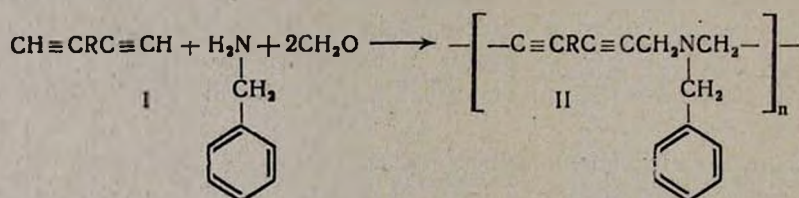
Таблица 1

Поликонденсация ФДМЭК (0,02 моля) с пиперазином (0,02 моля)
и формальдегидом (0,05 моля)

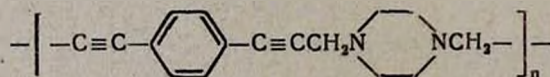
Растворитель	Количество		Температура реакции, °C	Продолж. реакции, часы	Выход полимера, %	[η] в этаноле при 20°
	растворителя, мл	Cu ₂ Cl ₂ , г				
Диоксан	40	0,13	96—97	4	72,4	0,19
Бензол	40	0,13	90—95	4	11,7	0,14
Изопропиловый спирт	40	0,13	94—95	4	76,9	0,17
Изоамиловый спирт	40	0,13	118—120	4	64,1	0,21
Изопропиловый спирт	40	0,13	94—95	8	79,5	0,24
"	20	0,13	94—95	4	89,2	0,35
"	40	0,06	94—95	4	71,0	0,19

Аналогичная картина наблюдается также в случае α,γ-диэфиров глицерина и ацетиленовых спиртов (табл. 3). Как показали опыты, в случае смешанных диэфиров, сочетающих в молекуле первичную ацетиленовую группировку с третичной, при увеличении объема заместителей у третичной ацетиленовой группировки удается получить растворимые и плавкие полимеры. Процесс структурирования при синтезе ацетиленовых полиаминов, по-видимому, обусловлен раскрытием пространственно доступных тройных связей первичных ацетиленовых группировок ($-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2-$) под каталитическим влиянием аминного комплекса однохлористой меди.

В качестве аминного компонента можно использовать также первичные амины, в частности, бензиламин.



Особый интерес представляет полимер, полученный на основе *n*-диэтинилбензола, пиперазина и формальдегида



Он термостоек (не плавится до 200°), не набухает в обычных растворителях, однако, растворяется в конц. H_2SO_4 и обладает ионообменным свойством с ионообменной емкостью $E_c = 5,2$.

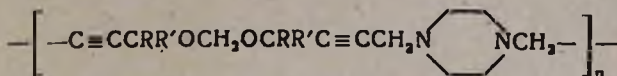
Экспериментальная часть

Исходные α,ω-диацетиленовые соединения—формали ацетиленовых спиртов [2], α,γ-диэфиры глицерина и ацетиленовых спиртов [3], *n*-диэтинилбензол [4] получали по известным прописям.

Поликонденсация по Манниху. а) 0,02 моля α, ω -диацетиленового соединения, 0,02 моля пиперазина, 0,05 моля параформа и 0,15 г однохлористой меди кипятили (95°) в атмосфере азота в течение 4 час. в 25 мл изопропилового спирта. Полимеры выделяли осаждением из реакционной смеси аммиачной водой (7—8%), очищали переосаждением последовательно из подкисленного (HCl) водного, затем диоксанового или тетрагидрофуранового раствора аммиачной водой.

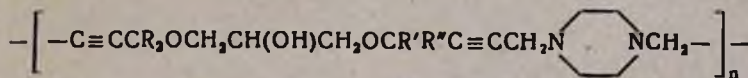
Структурированные полимеры очищали обработкой разбавленной (1:5) соляной кислотой, затем водным раствором аммиака и промывали водой. Полимеры сушили в вакууме (12 мм) при 54° (табл. 2 и 3)

Таблица 2



R	R'	П о л и м е р		[η] в тетрагидрофуране при 20°	Т. разм., °C	Анализ N, %	
		выход, %	внешний вид			найдено	вычислено
H	H	53,1	Коричневый глубчатый	—	—	12,31	11,96
CH ₃	CH ₃	89,2	Желтый, каучукоподобный	0,35	—	9,38	9,65
CH ₃	C ₂ H ₅	91,0	"	0,24	—	8,52	8,80
CH ₃	C(CH ₃) ₃	90,8	Белый, порошкообразный	0,16	85—97	7,28	7,48
R + R' = (CH ₃) ₃		44,6	"	0,12	65—75	7,70	7,56

Таблица 3



R	R'	R''	П о л и м е р		[η] в ДМФ при 20°	Т. разм., °C	Анализ N, %	
			выход, %	внешний вид			найдено	вычислено
H	H	H	21,4	Темно-коричневый, губчатый	—	—	10,06	12,00
H	CH ₃	CH ₃	61,3	"	—	—	9,76	9,14
H	CH ₃	C(CH ₃) ₃	81,8	Светло-коричн., порошкообр.	0,27	70—76	8,22	8,42
H	R' + R'' = (CH ₃) ₃		74,0	"	0,13	65—72	7,95	8,09
CH ₃	CH ₃	CH ₃	36,9	Коричневый, каучукоподобный	0,24	—	8,33	8,38

б) 0,02 моля формаль диметилэтинилкарбинола, 0,02 моля бензиламина, 0,05 моля параформа кипятили (125°) в течение 8 час. в 25 мл изоамилового спирта в присутствии 0,15 г однохлористой меди. Полимер [II, R = C(CH₃)₂OSCH₂OS(CH₃)₂] осаждали из реакционной смеси и очищали повторным осаждением из диоксанового раствора

аммиачной водой. Выход 58,3%. $[\eta] = 0,15$ (в этаноле). Найдено %: N 4,76. $(C_{20}H_{25}O_2N)_n$. Вычислено %: N 4,74.

Аналогично на основе α, γ -дизфира глицерина и диметилэтинилкарбинола и бензиламина получен полимер [II, $R = C(CH_3)_2OCH_2 - CH(OH)CH_2OC(CH_3)_2$] с выходом 72,1%; $[\eta] = 0,1$ (в этаноле). Найдено %: N 3,96. $(C_{22}H_{29}O_3N)_n$. Вычислено %: N 3,94.

в) 0,01 моля *n*-диэтинилбензола, 0,01 моля пиперазина 0,025 моля параформа кипятили (95°) в атмосфере азота в течение 4 час. в 15 мл изопропилового спирта в присутствии 0,1 г однохлористой меди.

Реакционную смесь разбавляли аммиачной водой, выделившийся полимер обрабатывали последовательно 30%-ной соляной кислотой, 24%-ным аммиаком, промывали водой до нейтральной реакции и сушили в вакууме (12 мм) при 54°. Выход 76,2%. Найдено %: N 11,25. $(C_{16}H_{16}N_2)_n$. Вычислено %: N 11,85.

ԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ ՄԱՆԻԿԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԱՆ

Լ. Ա. ՀԱՎՈՐՅԱՆ, Է. Վ. ՀՈՎԱԿԻՄՅԱՆ, Ի. Ս. ԾԱՏՈՒՐՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ α, ω -դիացետիլենային միացությունները ֆորմալդեհիդի և պիպերազինի կամ բենզիլամինի հետ օրգանական լուծիչներում պղնձի մոնոքլորիդի ներկայությամբ կոնդենսելիս լավ ելքերով ստացվում են ալկինային պոլիմերներ:

SYNTHESES OF ACETYLENIC POLYAMINES BY MANIKH REACTION

L. A. HAKOPIAN, E. V. HOVAKIMIAN, I. S. TSATURIAN and S. G. MATSOYAN

The possibility of synthesis of acetylenic polyamines by condensation of α, ω -diacetylenic compounds with formaldehyde and piperazine or benzylamine has been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Mannich, F. T. Chang, Ber., 66, 418 (1933).
2. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, Е. Г. Харатян, С. Г. Мацоян, Высокомол. соед., Б12, 611 (1970).
3. Л. А. Акопян, С. Б. Геворкян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 22, 858 (1969).
4. В. В. Коршак, А. М. Сладков, Ю. П. Кудряцев, Высокомол. соед., 5, 793 (1963).