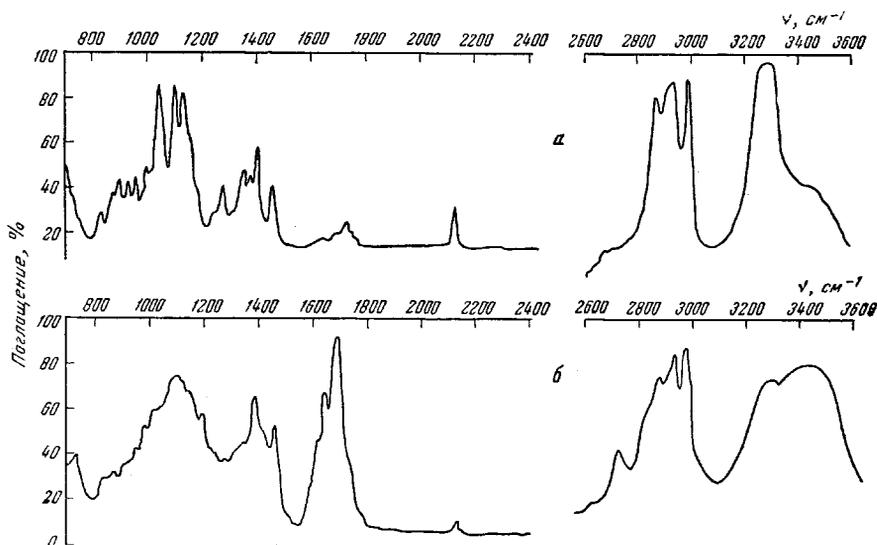


УДК 541.64+678.674

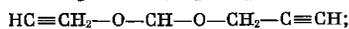
**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ПОЛИДЕГИДРОКОНДЕНСАЦИЕЙ ДИПРОПАРГИЛАЦЕТАЛЕЙ ***

В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов

В предыдущих сообщениях [1—3] нами было описано применение реакции окислительной полидегидроконденсации дипропаргильовых эфи-



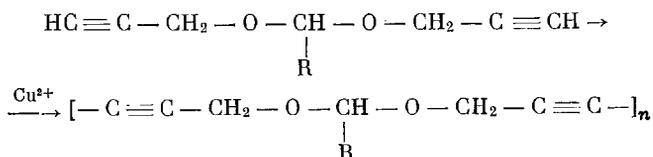
ИК-спектр: *a* — дипропаргилацетата



b — дипропаргилацетата из паральдегида

$$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$$

ров для получения простых и сложных полиэфиров. Эта реакция была нами распространена на синтез полиацеталей по схеме:



В настоящей статье представлены данные о синтезе некоторых дипропаргилацеталей и получении из них полиэфиров. Дипропаргилацетали

* IV сообщение из серии «Синтез и исследование свойств полимеров, содержащих ацетиленовые связи в цепи».

были получены из пропаргилового спирта и альдегидов в присутствии кислых катализаторов. При попытке получения дипропаргилацетала из паральдегида и пропаргилового спирта было выделено два продукта реакции — монопропаргилацеталь и дипропаргилацеталь димера ацетальдегида линейного строения. Строение полученных соединений было доказано на основании элементарного анализа, молекулярной рефракции, молекулярного веса и данных ИК-спектров (см. рисунок).

Полимеры из дипропаргилацеталей, полученные окислительной полидегидроконденсацией, представляют собой темноокрашенные нерастворимые продукты, содержащие комплексно-связанную медь.

Экспериментальная часть

Дипропаргилформаль. Смесь 100 мл 30%-ного формалина, 110 мл пропаргилового спирта и 1,5 мл конц. HCl нагревали при перемешивании в течение 1,5 час. После охлаждения реакционную смесь промывали 10—15%-ным водным раствором едкого кали и дважды экстрагировали эфиром (порциями по 100 мл). После сушки над безводным поташом и разгонки получено вещество с т. кип. 44°/7 мм. По литературным данным [4] т. кип. 174°/760 мм. Выход 55% от теоретич., n_D^{20} 1,4350; d_4^{20} 0,9622; $MR_{выч}$ 33,25; $MR_{найд}$ 33,62.

Найдено, %: С 66,97; Н 6,41.
 $C_7H_8O_2$. Вычислено, %: С 67,77; Н 6,45.

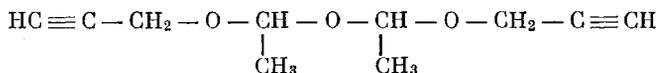
Дипропаргилацеталь ацетальдегида. Раствор 50 г безводного хлористого кальция в 320 мл пропаргилового спирта охлаждали до 0°, затем прибавляли 150 г ацетальдегида. Смесь энергично взбалтывали в течение 15 мин., затем оставили на 20 час. при периодическом взбалтывании. Продукты реакции промыли водой, высушили над безводным поташом. После перегонки получен дипропаргилацеталь с т. кип. 70—71°/6,5—7 мм n_D^{20} 1,4459. Выход 60% от теоретич.

Найдено, %: С 69,51; 69,50; Н 7,57, 7,41.
 $C_8H_{10}O_2$. Вычислено, %: С 69,56; Н 7,24.

Взаимодействие паральдегида с пропаргильовым спиртом. 105 мл паральдегида, 100 мл пропаргилового спирта и 1,5 мл конц. HCl нагревали при перемешивании в течение 3,5 час. при 110—120°. После нейтрализации смеси 10%-ным едким натром и обычной обработки смесь разогнали при пониженном давлении. Были выделены фракции с т. кип. 68—69°/1 мм и 62—63°/6—7 мм. 1-я фракция: n_D^{20} 1,4479; d_4^{20} 1,1232, $MR_{найд}$ 43,27, $MR_{выч}$ 44,00. Молекулярный вес (криоскопически) 187, вычисленный 182.

Найдено %: С 66,33; Н 7,55.
 $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено, %: С 65,93; Н 7,69.

Приведенные данные и данные ИК-спектроскопии совпадают со структурой:



2-я фракция является полуацеталем пропаргилацетала.

Найдено, %: С 60,37; Н 8,31.
 $C_5H_8O_2$. Вычислено, %: С 60,00; Н 8,00.

Дипропаргилбензаль. К 101,5 мл свежеперегнанного бензальдегида прибавили 1,5—2 мл конц. HCl, затем в течение часа по каплям ввели 115,6 мл безводного пропаргилового спирта. Смесь обработали, как указывалось при синтезе других ацеталей и перегнали. Дипропаргилбензаль был получен с выходом 35% от теоретич. т. кип. 132°/2 мм, n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,0539, $MR_{выч}$ 56,29, $MR_{найд}$ 57,25.

Найдено, %: С 77,42; Н 6,00.
 $C_{13}H_{12}O_2$. Вычислено, %: С 78,00; Н 6,00.

Из фурфурола в аналогичных условиях получен монопропаргилфурфураль с т. кип. 48—51°/3 мм.

Найдено, %: С 62,70; Н 5,30.
 $C_8H_8O_3$. Вычислено, %: С 63,10; Н 5,26.

Полимеры дипропаргилацеталей получали реакцией окислительной полидегидроконденсации по методу, описанному ранее [1—3]. Из дипропаргилбензала образовался полимер, часть которого растворима в тетрагидрофуране (мол. вес. 585).

Найдено, %: С 71,47; Н 6,40; зола 0,34.
[C₁₃H₁₂O₂]_n. Вычислено, %: С 78,7; Н 5,05.

Нерастворимый полимер из дипропаргилбензала имеет следующий состав:

Найдено, %: С 68,25; Н 5,25; зола 4,84.

Зола, содержащаяся в полимерах, по-видимому, образуется при сжигании в результате разложения комплексно связанных соединений меди. Завиженное содержание углерода можно объяснить частичным гидролизом концевых групп полимеров.

Выводы

Получены ранее не описанные в литературе дипропаргилацетали ацетальдегида и бензальдегида.

Из синтезированных дипропаргилацеталей и дипропаргилформали реакцией окислительной полидегидроконденсации получены полимеры нового типа.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1963, 1343.
2. А. М. Сладков, В. В. Коршак, А. Г. Махсумов, Докл. АН УзССР, 1964, № 1, 94.
3. В. В. Коршак, А. М. Сладков, А. Г. Махсумов, Узб. хим. ж., 1963, 643, № 12.
4. F. Fahnöe, пат. США 2563325, 1948; Chem. Abstr., 46, 3069, 1952.

SYNTHESIS OF POLYESTERS BY THE OXIDATIVE POLYDEHYDROCONDENSATION OF DIPROPARGYLACETALS

V. V. Korshak, A. M. Sladkov, A. G. Makhsumov

Summary

The following polyesters have been synthesized from dipropargylacetals by oxidative dehydropolycondensation: polydipropargylformal, polydipropargylacetal and polydipropargylbenzal. Data on the elementary analysis of these compounds, their IR spectra and thermomechanical curves have been presented.