

УДК 678.65

ПОЛИАМИНЫ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

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

Продолжая исследование полисопряженных ацетиленовых соединений, мы остановились на синтезе ацетиленовых полиаминов для установления влияния атома азота на свойства полимеров.

В настоящей работе описан синтез полиаминов. Об электрофизических свойствах полиаминов будет сообщено отдельно. Имея в виду возможность окисления аминов в условиях реакции окислительной полидегидроконденсации, мы решили использовать способность аминов к реакции алкилирования и синтезировать ацетиленовые полиамины поликонденсацией аминов с полифункциональными галоацетиленами.

В литературе приведены многочисленные сведения о получении полиаминов ацетиленового ряда. В процессе получения 1,4-диаминобутина-2 из 1,4-дихлорбутина-2 и спиртового раствора аммиака или жидкого аммиака Джонсон [1] синтезировал полимер  $\text{—NN—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—}$ , который охарактеризовал только температурой плавления.

Мы получали полиамины поликонденсацией 1,4-дихлорбутина-2 (ДХБ) и 1,6-дихлоргексадина-2,4 (ДХГД) с анилином,  $\alpha$ -нафтиламином,  $n$ -фенилендиамином, бензидином, гидразобензолом, например:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{Cl—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—Cl} \xrightarrow{\Delta, \text{K}_2\text{CO}_3} \text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2]_n\text{Cl}$ .

Условия неравновесной поликонденсации ДХБ с аминами были нами изучены на примере реакции с анилином. Влияние соотношения реагирующих компонентов на молекулярный вес показано в табл. 1. Акцептором хлористого водорода был выбран безводный углекислый калий в количестве 1,1 моля на моль амина. Реакция была проведена в этиловом спирте при отношении спирта к реагирующим компонентам 5 : 1, при 60—70° в течение 15 час.

Реакция не проходит в отсутствие акцептора. При применении едкого кали наблюдается дегидрохлорирование ДХБ [2]. Увеличение концентрации реагирующих компонентов в растворе приводит к увеличению молекулярного веса (см. табл. 2).

Повышение температуры реакции приводит к увеличению молекулярного веса. К аналогичному результату приводит увеличение продолжительности синтеза.

Таблица 1  
Влияние соотношения реагирующих компонентов на молекулярный вес

Мольное отношение анилин: ДХБ	Выход, %	Мол. вес. (эбуллиоскопически в хлороформе)	Т. размягч., °С
1 : 0,5	56	600	105—127
1 : 1	74	1100	125—135
1 : 1,2	88	900	125—135
1 : 1,5	количественный	700	105—129

В качестве растворителей, кроме этилового спирта, были испытаны бутиловый спирт, тетрагидрофуран и бензол. В бензоле поликонденсация не протекает. В тетрагидрофуране был получен N-фенил-N-(бутил-2-хлор-1)амин, строение, которого подтверждено данными элементарного анализа (табл. 3). Из табл. 3 видно, что значения молекулярного веса олигомеров, рассчитанные на основании данных элементарного анализа, хорошо согласуются с найденными. Таким образом, были получены олигомеры — светлые порошки с т. пл. 100—150° и молекулярным весом до 2000.

Таблица 2  
Влияние концентрации на молекулярный вес

Отношение спирта: реагирующие компоненты	Выход, %	Мол. вес	Т. размягчения, °С
20 : 1	73	800	103—124
10 : 1	75	800	120—130
5 : 1	74	1100	125—135
2,5 : 1	74	1400	137—145

Оптимальные условия проведения поликонденсации ДХБ и анилина были перенесены на получение других полиаминов, свойства которых приведены в табл. 4.

При взаимодействии α-нафтиламина и ДХБ был получен олигомер с молекулярным весом 600 (определен збулиоскопически в бензоле); молекулярный вес, рассчитанный по концевым группам, равен 1000.

Из n-фенилендиамина и бензидина были получены твердые, неплавкие, нерастворимые олигомеры, имеющие, вероятно, пространственную структуру.

Оптимальные условия получения олигомера из анилина и ДХБ были перенесены на получение олигомеров на основе ДХГД, свойства которых приведены в табл. 5.

Таблица 3

Молекулярный вес продуктов конденсации анилина и ДХБ

Полиамин	Элементарный состав, %								Мол. вес		
	найдено				брутто-формула звена	вычислено				найденный	вычисленный
	С	Н	N	Cl		С	Н	N	Cl		
$\text{HN}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$	66,32	6,04	8,61	—	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NCl}$	66,8	5,56	7,8	—	—	180
$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2]_n\text{Cl}$	79,39	6,3	9,79	4,11	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NCl}_{0,2}$	80,0	6,0	9,35	4,72	800	700
$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2]_{11}\text{Cl}$	81,73	6,12	9,23	1,99	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NCl}_{0,09}$	82,0	6,15	9,56	2,29	1550	1600

Таблица 4

Свойства полиаминов на основе ДХБ

Полиамин	Элементарный состав, %								Выход, %	Растворимость	Т. размягч., °С	Цвет
	найдено				вычислено							
	С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl				
$\text{H}[\text{N}_1(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2]_{11}\text{Cl}$	81,73	6,12	9,23	1,99	82,0	6,15	9,56	2,29	72	Хлороформ	146—155	Светло-кремовый
$\text{H}[\text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2]_n\text{Cl}$	84,51	5,77	7,6	1,18	84,7	5,55	7,06	2,5	66	Хлороформ, бензол, Серный эфир	138—144	То же
$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2]_n\text{Cl}$	77,98	5,82	12,82	3,06	79,0	5,78	11,5	3,65	12	Не растворяется	50—55	Темно-коричневый
$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	69,18	5,57	11,76	4,62	Пространственная структура				92	Не растворяется	Не плавится	Черный
$\begin{array}{c} -\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ -\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2- \end{array}$	75,72	5,51	9,79	3,32	Пространственная структура				84	Не растворяется	Не плавится	Черный

Олигомер из анилина представляет собой нерастворимый порошок, отличающийся от аналогичного олигомера ряда бутина-2. То же мы наблюдали и в случае  $\alpha$ -нафтиламина, где растворимым был олигомер с т. размягч. 200° и молекулярным весом 420 (эбуллиоскопически в хлороформе).

Увеличение числа элементарных звеньев понижало растворимость олигомера и повышало температуру размягчения — олигомер не плавился при 400°.

Таблица 5

Свойства полиаминов на основе ДХГД

Полиамин	Элементарный состав, %								Выход, %	Т. размягч. °С	Растворимость	Цвет образца
	найдено				вычислено							
	С	Н	N	Cl	С	Н	N	Cl				
$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2]_n\text{Cl}$	77,02	5,32	8,4	6,95	80,4	5,2	7,8	6,6	95	Не плавится	Нерастворим	Черный
$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2]_n\text{Cl}$	84,69	5,44	7,38	5,63	83,8	4,9	6,1	5,1	65	Не плавится 200	Хлороформ	Темнокоричневый
$\begin{array}{c} \text{—N—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	65,85	4,93	5,97	4,89—5,28	Пространственная структура				Количественный	Не плавится	Нерастворим	Черный
$\begin{array}{c} \text{—N—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	69,88	4,77	6,94	6,14—6,3	Пространственная структура				То же	Не плавится	То же	Черный

Из стьюартовских атомных моделей был собран фрагмент олигомера  $\text{—N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{—CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—CH}_2\text{—}$ . Цепь олигомера жесткая, имеет зигзагообразную форму, причем фрагменты олигомера расположены под углом, определяемым направлением валентных связей атома азота, а фенильные ядра не могут находиться в одной плоскости с диеновой группировкой. Ограниченную растворимость олигомеров гексадинового ряда можно объяснить, вероятно, жесткостью цепей олигомеров.

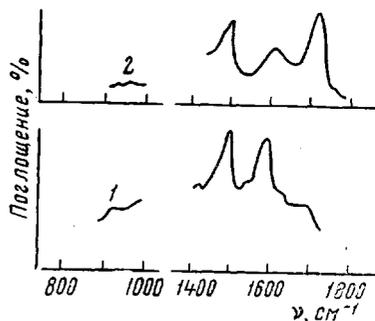
Мы попытались синтезировать насыщенный полиамин поликонденсацией анилина с 1,6-дихлоргексаном. В условиях, аналогичных условиям синтеза ацетиленовых полиаминов, реакция не прошла, что было установлено газохроматографическим анализом реакционной смеси, в которой были обнаружены только непрореагировавшие компоненты.

Данные ИК-спектроскопии синтезированных полиаминов показали, что спектры олигомеров ряда бутина-2 более богаты полосами и обертонами по сравнению со спектрами олигомеров гексадинового-2,4 ряда. Обедненность и сглаженность спектров последних, по-видимому, также объясняется жесткостью цепей и затрудненностью колебаний в них. В спектрах наблюдаются полосы поглощения, характерные для моно- и дизамещенных бензольных колец (690, 760, 820, 1550, 1600  $\text{см}^{-1}$ ) NH-группы (1600, 3400  $\text{см}^{-1}$ ), СН-алифатических (2820, 2950  $\text{см}^{-1}$ ), СН-алифатических (2850, 2950  $\text{см}^{-1}$ ), СН-ароматических (3030, 3060  $\text{см}^{-1}$ ). Полоса колебаний  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи отсутствует. Доказательством наличия тройных связей в полиаминных [3] являются полосы поглощения, характерные для колебаний  $\text{C—C}\equiv\text{C}$ -группы, в области 915—960  $\text{см}^{-1}$  и полосы поглощения СН в группировке  $\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C}$  в области 1420—1440  $\text{см}^{-1}$ .

Нами было проведено изучение химических свойств синтезированных полиаминов. При бромировании олигомера  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C—CH}_2]_n\text{Cl}$  мы наблюдали бромирование бензольного кольца в *para*-положение и бромирование тройных связей до двойных.

Это подтверждают данные элементарного анализа, ИК-спектр продукта бромирования и результаты бромирования N-пропаргиланилина, опи-

санные Вольфом [4], отметившим бромирование бензольного кольца. В ИК-спектре продукта бромирования появляются интенсивная полоса поглощения *пара*-замещенного бензольного кольца в области  $810\text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения в области  $530\text{--}580\text{ см}^{-1}$ , которые, по-видимому, можно отнести к колебаниям связи  $\text{C--Br}$  [5]. Полоса поглощения  $\text{C--C}\equiv\text{C}$ -группы исчезает.



ИК-спектры полиамина  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--C}\equiv\text{C--CH}_2]_3\text{Cl}$  (1) и продукта его бромирования (2)

Температура размягчения продукта бромирования повышается до  $152\text{--}153^\circ$  по сравнению с температурой размягчения исходного олигомера, равной  $125\text{--}135^\circ$ .

Увеличение количества брома и продолжительности кипячения приводит к полному бромированию тройной связи и бромированию бензольного кольца не только в *пара*-, но и *орто*-положение.

ИК-спектры характеризуются полосами  $700, 745, 775, 865\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующими о наличии смеси изомеров в продукте бромирования и аналогичными первому

случаю изменениями. Температура размягчения полимера в данном случае  $192\text{--}193^\circ$ . При бромировании полиамина  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--C}\equiv\text{C--CH}_2]_3\text{Cl}$  бром вступал в *пара*- и *орто*-положения бензольного кольца; мы наблюдали также бромирование одной тройной связи до двойной и, по-видимому, алленовую перегруппировку оставшейся тройной связи. Это следует из данных элементарного анализа, ИК-спектра продукта бромирования и находится в соответствии с литературными данными о бромировании сопряженных тройных связей [6]. Так в ИК-спектре продукта бромирования обнаружена интенсивная полоса в области  $1730\text{ см}^{-1}$  (см. рисунок). Последняя, возможно, относится к поглощению алленовой группировки алленового изомера типа  $\text{--H}_2\text{C--CBr=CBr--CH=C=CH--}$ , присутствующего в продукте бромирования. [7]. В спектре отсутствуют полосы, характерные для  $\text{C--C}\equiv\text{C}$  и  $\text{CH}$  в  $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C}$ -группировке.

При дополнительном бромировании того же продукта еще в течение 28 час. не произошло никаких изменений. Гидрирование олигомера  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2]_{11}\text{Cl}$  при нормальных условиях в диметилформамиде на Ni-Ренея прошло количественно. В ИК-спектре продукта гидрирования отсутствуют полосы поглощения  $\text{C--C}\equiv\text{C}$ -группировки и  $\text{CH}$  в  $\text{CH}_2\text{--C}\equiv\text{C}$ .

Попытки гидрирования олигомера анилина и ДХГД в спирте на Ni-Ренея при  $100^\circ$  и  $200\text{ атм}$ , а также в ледяной уксусной кислоте с Pt-катализатором при нормальных условиях оказались безуспешными очевидно из-за ограниченной растворимости олигомера.

Из олигомера  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{--CH}_2\text{--C}\equiv\text{C--CH}_2]_6\text{Cl}$  был получен йодметилат.

### Экспериментальная часть

Синтез ДХБ проводили по методу Джонсона [1] и получали продукт с 60%-ным выходом; т. кип.  $51\text{--}53/10\text{ мм}$ . 2,4-Гексадиндиол-1,6 получали окислительной дегидроконденсацией пропаргилового спирта по описанному методу [8], после чего его обрабатывали хлористым тиоилом и выделяли ДХГД, как рекомендует Кук [9], с 50%-ным выходом; т. кип.  $70\text{--}71/2\text{--}4\text{ мм}$ . 1,6-Дихлоргексан получали из гексадиола-1,6 с 30%-ным выходом; т. кип.  $73\text{--}76/5\text{--}6\text{ мм}$ . Анилин перегоняли в вакууме при  $103\text{--}105/55\text{ мм}$ .  $\alpha$ -Нафтиламин перегоняли в вакууме при  $112\text{--}115/3\text{ мм}$ , т. пл.  $50^\circ$ . *n*-Фенилендиамин сублимировали в вакууме (3 мм); т. пл.  $140^\circ$ . Бензидин перегоняли в вакууме при  $204\text{--}205/2\text{ мм}$ ; т. пл.  $128\text{--}129^\circ$ .

Синтез полиаминов. 1. На основе ДХБ и анилина. В трехгорлую колбу помещали 1,86 г анилина, растворяли в 11,0 мл спирта, добавляли 2,46 г ДХБ и 1,52 г безводного углекислого калия. Выдерживали при  $60\text{--}70^\circ$  32 часа в токе

аргона, после чего обрабатывали реакционную массу водой, выпавший осадок дополнительно промывали горячей водой, спиртом и эфиром. Получили 2,6 г продукта (выход от теоретич. 72%), который пересаждали гексаном из хлороформенного раствора и сушили в вакууме при 50—60°.

2. На основе ДХБ и  $\alpha$ -нафтиламина. Олигомер получали из 7,86 г  $\alpha$ -нафтиламина, 6,15 г ДХБ и 8,25 г безводного углекислого калия в 25,0 мл спирта. Реакционную массу выдерживали при 60—70° 26 час. в токе аргона и обрабатывали, как описано выше.

3. На основе ДХБ и гидразобензола. В колбу помещали 10,0 г гидразобензола, 25,0 мл спирта, 6,15 г ДХБ и 8,25 г углекислого калия. Выдерживали при 60—70° 26 час.

4. На основе ДХБ и *n*-фенилендиамина. Олигомер получали из 1,08 г *n*-фенилендиамина в 15 мл этилового спирта, 2,46 г ДХБ и 3,04 г безводного углекислого калия аналогично 1. Отмывали продукт от углекислого калия водой и очищали от непрореагировавших исходных компонентов экстракцией спиртом.

5. На основе ДХБ и бензидина. Олигомер получали из 1,84 г бензидина в 20,0 мл спирта, 2,46 г ДХБ и 3,04 г безводного углекислого калия. Обработку реакционной массы и полученного продукта проводили аналогично 4.

6. На основе ДХГД и анилина. В колбу помещали 0,93 г анилина, 10,0 мл спирта, 1,47 г ДХГД и 1,52 г безводного углекислого калия и выдерживали при 60—70° 20,5 час. Реакционную смесь обрабатывали водой, осадок отфильтровывали, дополнительно промывали водой, спиртом и эфиром и сушили при 100—120° (3—4 мм).

7. На основе ДХГД и  $\alpha$ -нафтиламина. В колбу помещали 1,43 г  $\alpha$ -нафтиламина, 10,0 мл спирта 1,47 г ДХГД и 1,52 г безводного углекислого калия и выдерживали 21,5 час. при 60—70°.

8. На основе ДХГД и *n*-фенилендиамина. Олигомер получали из 1,08 г *n*-фенилендиамина в 15,0 мл спирта, 2,94 г ДХГД и 3,04 г безводного углекислого калия при 67—70° в течение 25,5 час. в токе аргона. Реакционную массу обрабатывали аналогично соответствующему олигомеру ряда бутин-2.

9. На основе ДХГД и бензидина. Олигомер получали из 1,84 г бензидина в 24,0 мл спирта, 2,94 г ДХГД и 3,04 г безводного углекислого калия при 60—70° в течение 24,5 час.

Бромирование  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2]_3\text{Cl}$ .

1. 0,4 г олигомера (моль. вес 1100) растворяли в 50 мл хлороформа, приливали 0,6 мл брома, растворенных в 15 мл хлороформа, и нагревали в течение 8 час. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали хлороформом и гексаном и сушили при 120°/5—6 мм; выход 0,7 г.

Найдено, %: С 29,62; Н 2,04; N 4,32.

$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) - \text{CH}_2 - \text{CBr} = \text{CBr} - \text{CH}_2]_3\text{Cl}$ . Вычислено, %: С 31,1; Н 2,07; N 3,62.

2. 0,2 г того же олигомера растворяли в 15,0 мл хлороформа, добавляли 0,6 мл брома, растворенных в 15 мл хлороформа, и нагревали в течение 25 час.; получили 0,4 г продукта.

Найдено, %: С 21,97; Н 1,44; N 3,84.

$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) - \text{CH}_2 - \text{CBr}_2 = \text{CBr}_2 - \text{CH}_2]_3\text{Cl}$ . Вычислено, %: С 22,0; Н 1,46; N 2,56.

Бромирование  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2]_3\text{Cl}$ . 0,3 г олигомера суспензировали в 20 мл хлороформа, добавляли 10 мл брома в 20 мл хлороформа и нагревали 21,5 часа. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили в вакууме.

Найдено, %: С 34,79; Н 1,77; N 3,1.

$\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) - \text{CH}_2 - \text{CBr} = \text{CBr} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - ]_3\text{Cl}$ . Вычислено, %: С 34,6; Н 1,92; N 3,36.

Йодметилирование  $\text{H}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2]_3\text{Cl}$ . 0,3 г олигомера с молекулярным весом 850 и т. размягч. 120—130° растворяли в 40 мл йодистого метила. Выдерживали на холоду в течение 12 час., а затем грели при ~40° 2—3 часа. Выпавший осадок отфильтровывали и подсушивали в вакууме. Т. размягч. продукта 72—76°.

Найдено, %: С 48,28; Н 4,27; N 5,47.

$\text{H}[\overset{+}{\text{N}}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2]_3 - \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl}$ . Вычислено, %: С 48,6; Н 4,3; N 5,23.

## Выводы

1. Неравновесной поликонденсацией 1,4-дихлорбутина-2 и 1,6-дихлоргексадина-2,4 с анилином,  $\alpha$ -нафтиламином, *p*-фенилендиамином, бензидином и гидразобензолом были синтезированы полиамины с ацетиленовыми группировками.

2. Строение олигомеров подтверждено методом ИК-спектроскопии и реакциями бромирования, гидрирования и йодметилирования.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 III 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. W. Johnson, J. Chem. Soc., 1946, 1009.
2. J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1951, 44.
3. H. A. Szymanski, Interpreted Infrared Spectra, v. 2, 1966, p. 5. N. Y., Plenum Press.
4. V. Wolf, Liebig's Ann. Chem., 592, 222, 1955.
5. Применение спектроскопии в химии, под редакцией В. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
6. Ю. И. Порфирьева, Е. С. Турбанова, А. А. Петров, Ж. органич. химии, 2, 772, 777, 1966.
7. J. H. Wotiz, F. A. Miller, R. J. Palchak, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5055, 1950.
8. C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1952, 2888.
9. H. A. Stansbury, W. R. Proops, J. Organ. Chem., 27, 320, 1962.

## POLYAMINES WITH ACETYLENIC AGROUPS

*A. G. Shabanova, A. M. Sladkov, V. V. Korshak*

### Summary

Polyamines with acetylenic groups have been synthesised by nonequilibrium polycondensation of 1,4-dichlorobut-2 and 1,6-dichlorohexadiin-2,4 with anyline,  $\alpha$ -naphthylamine, *p*-phenylenediamine, benzidine and hydrozobenzene. The structure of polyamines has been confirmed by infrared spectroscopy, bromination, hydration and iodomethylation.