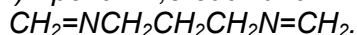


А.Х. Шуккур,
А.И. Кузнецов

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ПРОПАН-1,3-ДИАМИНА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

УДК: 547.853.5.78

Конденсация формальдегида с пропан-1,3-диамином в зависимости от условий приводит к образованию димера, тримера и тетрамера *N,N'*-бис(метилден)-пропан-1,3-диамина



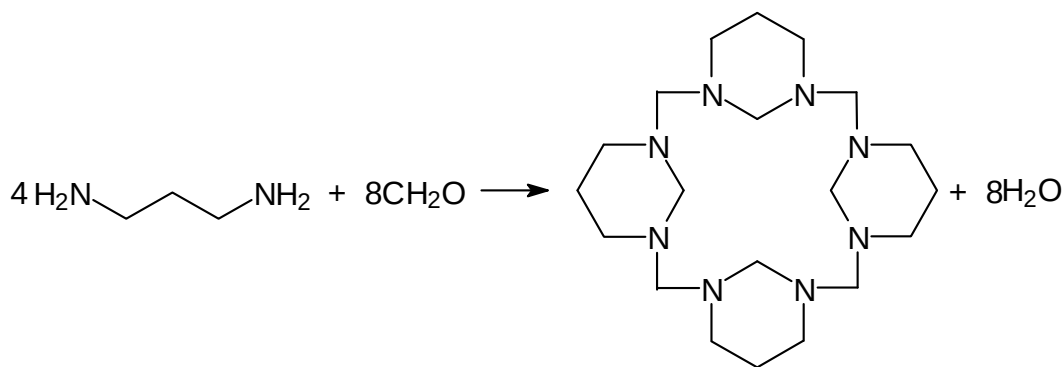
Их строение подтверждено ^1H -ЯМР и масс-спектрометрическими методами. Строение тетрамера, кроме того, установлено рентгеноструктурным анализом.

Масс-спектрометрическое изучение продуктов конденсации формальдегида с пропан-1,3-диамином показало, что эта

реакция в зависимости от условий ее проведения может приводить к образованию разных продуктов, представляющих собой димер, тример и тетрамер *N,N'*-бис(метилден)-пропан-1,3-диамина



Из этих соединений в литературе известен лишь тетрамер – 1,3,7,9,13,15,19,21 - октаазапентацикло-[17.5.1.1^{3,21}.1^{7,13}.1^{9,15}]октакозан (1). Он был получен Крассигом [1] с выходом 80% в диметилформамиде с использованием формалина в качестве источника формальдегида.

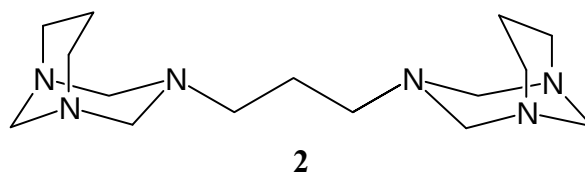


1

Мы получили этот продукт с выходом 90% путем прибавления параформальдегида к пропан-1,3-диамину и провели его рентгеноструктурное изучение, подтвердившее приписанное ему Крассигом строение (рис. 1).

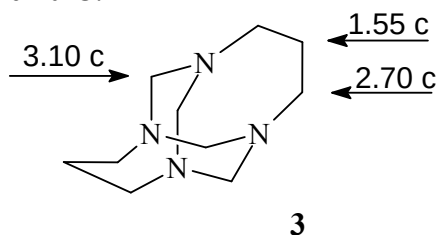
В масс-спектре тетрамера 1 наблюдаются пик молекулярного иона $\text{M}^+ + 1$ с m/z 393 (34) средней интенсивности и пики ионов, соответствующих *N,N'*-бис(метилден)пропан-1,3-диамину с m/z 99 (85), 98 (77), 97 (72), его димеру с m/z 197 (79) и тримеру с m/z 295 (48), 293 (26).

Проведя конденсацию в воде при комнатной температуре, мы получили тример *N,N'*-бис(метилден)пропан-1,3-диамина, которому была приписана структура (2).



В его масс-спектре, наблюдаются пик иона $\text{M}^+ + 1$ с m/z 295 (21) средней интенсивности и пики ионов, соответствующих *N,N'*-бис(метилден)-пропан-1,3-диамину с m/z 99 (51), 98 (34), 97 (34) и его димеру с m/z 197 (28).

Для получения димера 3 реакцию проводили в гексане при температуре не выше 40°C.



В масс-спектре димера **3** наблюдаются пик молекулярного иона $M^+ + 1$ с m/z 197 (16) средней интенсивности и пик иона с m/z 99 (66), соответствующий N,N' -бис-(метилен)пропан-1,3-диамину.

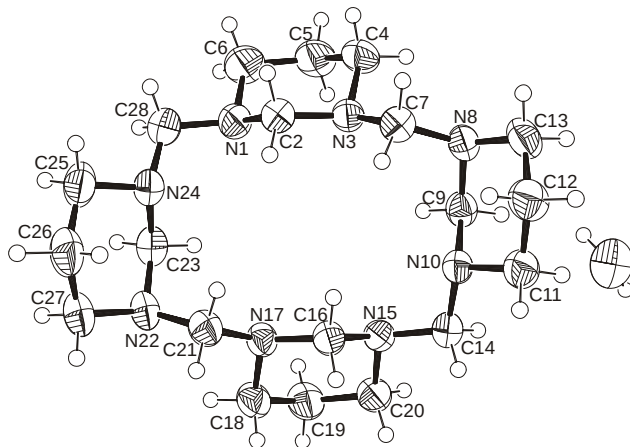


Рисунок 1. Молекулярная структура (РСА) тетрамера N,N' -бис(метилен)пропан-1,3-диамина.

Экспериментальная часть

1. Спектры ^1H -ЯМР исследуемых соединений записывались на спектрометре WM-250 (Bruker) для 2–3% растворов в CDCl_3 , $\text{DMSO}-d_6$ или D_2O при частоте 230.13 МГц. Химические сдвиги протонов измерены по отношению к внутреннему эталону – тетраметилсилану.

2. Масс-спектры получали на приборе «Finnigan MRT 90» с прямым вводом образца в источник ионов, при напряжении 5.0 кВ, токе эмиссии катода 100 мкА, энергии ионизирующих электронов в 70 эВ и температуре ионизирующей камеры 200°C. В качестве стандарта использован перфторкеросин. Разрешение $M/\Delta M = 10000$. Температура системы напуска 20°C.

3. Экспериментальный материал для кристаллов получен на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (МоК α -излучение, графитовый монохроматор).

4. Контроль за ходом реакций и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Пятна проявляли парами иода во влажной камере или в УФ-свете.

1,3,7,9,13,15,19,21-Октаазапентацикло-[17.5.1.1^{3,21}.1^{7,13}.1^{9,15}]октакозан (1). К 4 мл (47 ммоль) 1,3-диаминопропана при энергичном перемешивании при комнатной температуре в течение 10 мин прибавляли

2.85 г (95 ммоль) параформальдегида и продолжали перемешивание до полного растворения параформальдегида. Затем реакционную смесь упарили, остаток перекристаллизовали из изопропилового спирта. Получено 4.2 г (90%) тетрамера (**1**), т. пл. 165–166°C, по лит. данным [1] т. пл. 165–168°C (из бензола).

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): **393** [$M+1$]⁺ (34), **295** (**48**), **293** (**26**), 209 (38), **197** (**79**), 126 (31), 112 (64), 105 (46), **99** (**85**), **98** (**77**), **97** (**72**), 85 (47), 84 (47), 83 (69), 71 (71), 70 (91), 69 (87), 68 (75), 59 (49), 58 (90), 57 (73), 56 (100), 55 (64), 54 (57).

Спектр ^1H -ЯМР, δ , м.д.: 1.55 уш. с. (4H, $2\text{CCH}_2\text{C}$), 2.7 уш. с. (8H, $4\text{NCH}_2\text{C}$), 3.10 уш. с. (8H, $4\text{NCH}_2\text{N}$).

3,3'-Пропан-1,3-диилбис(1,3,5-триазабицикло[3.3.1]нонан) (2). К 8 мл (95 ммоль) 1,3-диаминопропана в 30 мл воды при энергичном перемешивании при комнатной температуре в течение 10 мин прибавляли 5.7 г (190 ммоль) параформальдегида и оставили до прекращения образования кристаллов. Образовавшийся осадок отфильтровали и высушили. Получили 7.0 г (75%) тримера (**2**), т. пл. 115–116°C. Найдено, %: C 61.38; H 10.51; N 28.32. Вычислено для $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{10}$, %: C 61.18; H 10.27; N 28.54.

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): **295** [$M+1$]⁺ (21), **197** (**28**), 195 (13), 112 (20), **99** (**51**), **98** (**34**), **97** (**34**), 85 (26), 83 (19), 71 (35), 70 (88), 69 (73), 68 (53), 59 (42), 57 (52), 56 (100), 55 (39), 54 (32).

1,3,7,9-Тетраазатрицикло[5.5.1.1^{3,9}]-тетрадекан (3). К суспензии 2.85 г (95 ммоль) параформальдегида в 25 мл гексана при энергичном перемешивании и температуре не выше 40°C прибавили 4 мл (47 ммоль) 1,3-диаминопропана. Теплый гексановый раствор декантировали, выпавший после охлаждения осадок отфильтровали. Получили 3.8 г (81.5%) димера (**3**), т. пл. 130–131°C. Найдено, %: C 61.38; H 10.51; N 28.32. Вычислено для $\text{C}_5\text{N}_2\text{H}_{10}$, %: C 61.18; H 10.27; N 28.54.

Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): **197** [$M+1$]⁺ (16), 126 (11), 112 (17), **99** (**66**), **98** (**38**), **97** (**35**), 85 (36), 83 (17), 71 (27), 70 (89), 69 (65), 68 (44), 58 (14), 57 (38), 56 (100), 55 (24), 54 (39).

Спектр ^1H -ЯМР, δ , м.д.: 1.55 уш. с. (4H, $2\text{CCH}_2\text{C}$), 2.7 уш. с. (8H, $4\text{NCH}_2\text{C}$), 3.10 уш. с. (8H, $4\text{NCH}_2\text{N}$).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Krassig H. // Makromol. chem. – 1956. – V. 17, №2. – P. 77-89.