

REACTIONS OF UNSATURATED COMPOUNDS

CXII. THE INTERACTION OF ENALLENIC PHOSPHONATES WITH AMMONIA

M. G. VOSKANIAN, Yu. M. DANGIAN, G. A. PANOSSIAN
and Sh. O. BADANIAN

It has been shown by PMR spectra that the interaction of vinylallenic phosphonates with ammonia leads to the formation of the corresponding 1,4- and 1,2-adducts which have been found to be stable only in the presence of ammonia. The former have been converted in pure form into enaminalic phosphates as a result of a C—C bond cleavage, while the latter are transformed into 1,3-dienic phosphonates as a result of a prototropic isomerization.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, Арм. хим. ж., 33, 780 (1980).
2. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 51, 767 (1981).
3. Ю. М. Дангян, Г. А. Паносян, М. Г. Восканян, Ш. О. Баданян, ЖОХ, 52, 277 (1982).
4. Ш. О. Баданян, М. Г. Восканян, А. А. Пашаян, С. В. Аракелян, Арм. хим. ж., 29, 53 (1976).
5. G. L. Kenyon, F. H. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., 88, 3557 (1966).
6. J. Y. Meroui, N. T. Thuong, P. Chabrier, Compt. Rend., C-280, 473 (1975).
7. B. W. Layer, Chem. Rev., 63, 489 (1963); K. A. W. Parry, P. J. Robinson, P. J. Sainsbury, M. J. Waller, J. Chem. Soc., "B", 1970 (700).
8. А. Н. Пудовик, Н. Г. Хусанова, ЖОХ, 36, 1236 (1966).

Армянский химический журнал, т. 36, № 4, стр. 230—234 (1983 г.)

УДК 547.775.07 : 542.951

СИНТЕЗ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-АКРИЛОИЛ- И 1-МЕТАКРИЛОИЛПИРАЗОЛОВ

Э. Г. ДАРБИНЯН, А. С. ПОГОСЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН и Г. В. АСРАТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

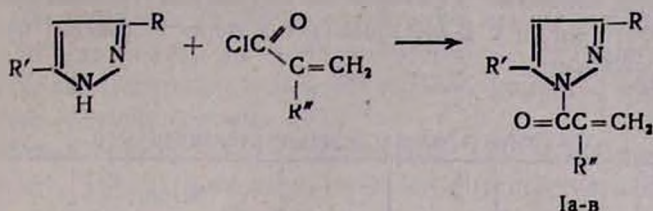
Взаимодействием хлорангидридов акриловой и метакриловой кислот с пиразолами и 1-(β-оксиптил)пиразолами получены акрилоил- и метакрилоилпиразолы. Изучена их способность к полимеризации.

Табл. 2, библиограф. ссылок 9.

Акрилоильные и метакрилоильные производные 1,2,3-триазолов и имидазолов [1, 2] рекомендованы для химической модификации полимеров, а также для получения сополимеров с комплексом интересных свойств.

В продолжение исследований по синтезу мономеров и полимеров с азольными циклами [3—5] в настоящей работе осуществлен синтез и изучена способность к полимеризации новых акриловых мономеров, со-

держащих пиразольные остатки, полученных взаимодействием соответствующих пиразолов с акрилоил- и метакрилоилхлоридами.



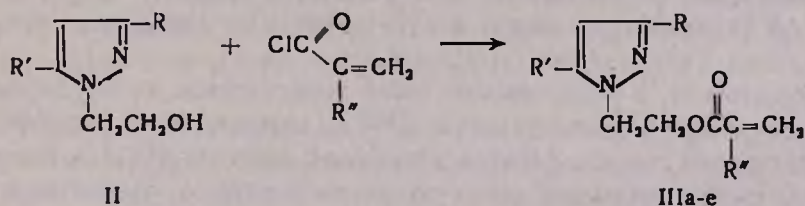
Ia. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=H; б. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=CH₃; в. R=R'=CH₃, R''=H.

При взаимодействии 3(5)-метилпиразола с хлорангидридом акриловой и метакриловой кислот имеет место образование двух возможных изомеров—1-акрилоил-3(5)метил-(Ia) и 1-метакрилоил-3(5)-метилпиразолов (Iб) в соотношении 3:1 и 5:1, соответственно.

Наличие изомеров установлено по значению химических сдвигов метильных протонов кольца в 3- и 5-положениях (2,28, 2,60 м. д. для Ia и 2,27, 2,55 м. д. для Iб) в спектрах ПМР.

Нам удалось также охарактеризовать соединение Iв, которое, по литературным данным, невозможно выделить из-за крайней реакционной способности [6].

Из других производных пиразолов в реакции с хлорангидридами ненасыщенных кислот были использованы 1-(β-оксиэтил)пиразолы II, получающиеся оксиэтилизацией N-H пиразолов.



IIIa. R=R'=R''=H; б. R=R'=H, R''=CH₃; в. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=H; г. R=CH₃, R'=H и R=H, R'=CH₃, R''=CH₃; д. R=R'=CH₃, R''=H; е. R=R'=R''=CH₃.

Ацилирование II протекает без осложнений, в присутствии триэтиламина (ТЭА) как акцептора, выделяющегося в процессе реакции кислоты, выходы 2-(пиразол)этилакрилатов (III а-е) составляют 70—80%.

ИК спектры Ia-в, γ, см⁻¹: 1710—1730 (C=O акриловых и метакриловых групп), 1635—1640 (C=C), 1545 (пиразольное кольцо); III а-д 1715—1725 (C=O), 1630—1640 (C=C), 1515—1550 (пиразольное кольцо).

Полученные мономеры (кроме Iв) представляют собой легко полимеризующиеся бесцветные жидкости. Физико-химические свойства последних приведены в табл. 1.

Полимеризацию полученных мономеров проводили в диметилформамиде (ДМФА) и ацетоне в присутствии инициатора радикальной полимеризации—динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК).

Установлено, что в ДМФА и ацетоне при 60, 70 и 80° полимеризация Ia, б до глубоких степеней превращения протекает с образованием исключительно линейных растворимых полимеров. Полимеризация этих же мономеров в массе с ДАК приводит к нерастворимым продуктам с высокими выходами.

Таблица 1

Свойства акрилонл- и метакрилонлпиразолов

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	N, %		MR _D	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
Ia	79	41—42	1,5208	1,0770	20,53	20,50	38,42	37,84
Iб	83	47—49	1,5070	1,0496	19,27	18,60	42,55	42,49
Iв	78	68—69	т. пл. 37—38°		18,28	18,60	—	—
IIIa	81	84—86	1,4940	1,1158	16,44	16,80	43,35	44,49
IIIб	77	94—95	1,4900	1,0865	15,20	15,53	47,95	48,92
IIIв*	65	80—82	1,4924	1,0863	15,45	15,53	48,15	48,92
IIIг*	76	86—88	1,4890	1,0709	14,32	14,40	52,34	53,57
IIIд	62	98—100	1,4890	1,0623	14,54	14,40	52,70	53,57
IIIе	72	100—103	1,4900	1,0505	13,00	13,44	57,31	58,22

* Смесь 1,3- и 1,5-изомеров в соотношении 60÷40.

Полимеризация III а-д как в ДМФА (2—3 моль/л), так и в массе с ДАК (0,01 моль/л) приводит к образованию нерастворимых продуктов.

Полимеры Ia, б представляют собой термостойкие, белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ацетоне, но не растворимые в углеводородах и воде. Характеристическая вязкость ($[\eta]$) и температуры размягчения для некоторых образцов поли-Ia, б, полученных при различных условиях, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства полиакрилонл- и метакрилонлпиразолов, полученных в ДМФА.

Концентрация мономеров 1 моль/л, ДАК 0,01 моль/л

Мономер	Температура полимеризации, °C	Время полимеризации, ч	Глубина превращения, %	$[\eta]$ в ДМФА при 20° дл/г	Т. разм., °C
Ia	60	2,5	76	0,42	—
Ia	70	1,0	80	0,33	310—320
Ia	80	0,5	81	0,22	—
Iб	60	4,0	19	0,13	—
Iб	70	4,0	54	0,08	305—315
Iб	80	3,0	55	0,08	—
Iб*	70	—	76	0,36	—

* В ацетоне, концентрация 4,64 моль/л, ДАК 0,02 моль/л.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре UR-20, ПМР спектры—на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с внутренним эталоном ГМДС в растворе CCl_4 . ГЖХ проведена на приборе «Сhrom-3», носитель Chromaton N-AW-HMDS, газ-носитель—гелий 40 мл/мин, размеры колонок 1000×4 мм, температура колонки 150° .

3(5)-Метилпиразол, 3,5-диметилпиразол [7], 1-(β-оксиэтил)-3,5-диметилпиразол [8], 1-(β-оксиэтил)пиразол [9] получены по известным методам.

Изомерные 1-(β-оксиэтил)-3-метил- и 1-(β-оксиэтил)-5-метилпиразолы (II, $R = \text{CH}_3$, $R = \text{H}$ и $R = \text{H}$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$). Смесь 41 г (0,5 моля) 3(5)-метилпиразола, 22 г (0,5 моля) окиси этилсена и 1 мл воды нагревалась в запаянной ампуле 16 ч при $80-90^\circ$. После охлаждения и вскрытия содержимое ампулы перегонялось. Получено 54,6 г (86,6%) смеси изомерных 1-(β-оксиэтил)-3-метил- и 1-(β-оксиэтил)-5-метилпиразолов (соотношение 60 : 40 по ГЖХ), перегнавшейся при $79-81^\circ/1$ мм, n_D^{20} 1,5060. Найдено %: N 22,25; MR_D 35,64. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено %: N 22,22; MR_D 35,23.

Общее описание ацилирования пиразолов. К смеси 0,1 моля соответствующего пиразола, 70 мл абс. эфира и 0,15 моля ТЭА при перемешивании и охлаждении ледяной водой по каплям прибавлялось 0,15 моля хлорангидридов акриловой или метакриловой кислот так, чтобы температура смеси не превышала $5-10^\circ$. После этого смесь перемешивалась при комнатной температуре 4 ч и фильтровалась. Фильтрат промывался водой, сушился над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме в присутствии пирогаллола. Выходы и физико-химические свойства полученных соединений приведены в табл. 1.

Полимеризацию 1-акрилоил- и 1-метакрилоилпиразолов проводили ампульным методом. Образовавшиеся полимеры осаждали из растворов в ДМФА водой, сушили до постоянного веса в вакууме (10 мм рт. ст.) и температуре $40-50^\circ$.

1-ԱԿՐԻԼՈՒԼ- եւ 1-ՄԵՏԱԿՐԻԼՈՒԼՊԻՐԱԶՈՒՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ եւ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Է. Դ. ԴԱՐԲԻՆԻԱՆ, Ա. Ս. ԵՂԴՈՍԻԱՆ, Գ. Ս. ԷՆԻԱԶԻԱՆ և Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՅԱՆ

Ակրիլաթթվի և մետակրիլաթթվի ժլորանհիդրիդները պիրազոլների և 1-(β-օքսիէթիլ)պիրազոլների հետ փոխազդելիս առաջացնում են համապատասխան ակրիլոլ- և մետակրիլոլպիրազոլներ: Ուսումնասիրված է նրանց պոլիմերումը:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 1-ACRYLOYL AND 1-METHACRYLOYLPYRAZOLES

A. S. POGOSSIAN, G. A. ELIAZIAN, G. V. ASRATIAN and E. G. DARBINIAN

The corresponding acryloyl and methacryloylpyrazoles have been obtained by the interaction of acrylic and methacrylic acid cglorides with

pyrazoles and 1-(β -oxyethyl)pyrazoles. Their polymerization ability has been investigated.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ferruti, A. Pere, G. Cottica, J. Pol. Sci., Pol. Chem. Ed., 12, 553 (1974).
2. F. Paolo, J. Pol. Sci. Pol. Chem. Ed., 12, 2453 (1974).
3. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, ХГС, 1989, 750.
4. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Т. Г. Абрамян, Р. Я. Мушиц, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 27, 790 (1974).
5. Э. Г. Дарбинян, Г. А. Эллазян, Г. Г. Абрамян, С. Г. Мацюян, Арм. хим. ж., 27, 796 (1974).
6. Г. В. Шаталов, С. А. Преображенский, Б. И. Михантьев, Изв. вузов, «Химия и химическая технология», 20, 292 (1977).
7. Синтезы орг. препаратов, ИЛ, М., 1953, сб. 4, стр. 189.
8. С. Г. Мацюян, Э. Г. Дарбинян, Ю. Б. Митарджян, Авт. свид. СССР № 241447 (1969), Бюлл. изобр. № 14 (1969).
9. И. И. Грандберг, Г. И. Широга, ХГС, 1988, 326.

Армянский химический журнал. т. 36, № 4, стр. 234—237 (1983 г.)

УДК 541.127

О НЕКОТОРЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1-ВИНИЛ-3(5)МЕТИЛПИРАЗОЛА

А. Г. ГЗЫРЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН, А. Е. САРДАРЯН, Р. В. ЕГОЯН,
Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦЮЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 16 II 1983

Определены скорости и константы скоростей иницирования полимеризации 1-винил-3(5)метилпиразола в ацетоне и водно-ацетоновой среде. Установлено наличие деградативной передачи цепи на мономер, определена константа передачи цепи на мономер.

Рис. 2, библиограф. ссылки 4.

В предыдущих работах исследовались полимеры, полученные свободно-радикальной полимеризацией 1-винил-3(5)метилпиразола (ВМП), а также сополимеры последнего с винилацетатом и метакриловой кислотой [1, 2]. При изучении формальной кинетики гомогенной полимеризации ВМП в ацетоне и в смеси последнего с водой было обнаружено, что внесение воды в реакционную систему приводит к увеличению скорости полимеризации, что объяснялось ее влиянием как осадителя на конформацию растущих цепей, их свертыванием и затруднением акта обрыва. Одновременно было установлено, что как в ацетоне, так и в смеси его с водой порядки скоростей полимеризации по мономеру при увеличении его концентрации стремятся к нулю, а по инициатору — к единице [3]. Этот необычный эффект был приписан акту деградативной передачи цепи на мономер, что привело к необходимости более подробного исследования кинетики данного процесса.