

COMBUSTION REGULARITIES OF HALOGEN CONTAINING METHACRYLATE COMPOUNDS

G. B. AYVAZIAN, M. B. ORDIAN, N. A. KHALTURINSKI and A. A. BERLIN

Apparently the mechanism of the anti-combustion effect of polymers to which halogen-containing compounds have been added lies in the retardation of the gasphase oxidation reactions. Regularities in the combustion of methacrylate compounds containing halogens have been studied. It has been shown that the reduction in the combustibility of the polymer is conditioned by the change in the heattransfer flame-polymer region at the expense of the intensification of the coke formation process in the burning substance, rather than by the weakening of reactions in the flame.

ЛИТЕРАТУРА

1. Flame Retardancy of Polymeric Materials, v. 1, 2, N. Y., 1973.
2. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller, 7-th Symp. Combust. Butterworths, London, 1959, p. 175.
3. К. М. Гибов, С. А. Назарова, Б. А. Жубанов, Изв. АН Казах. ССР, сер. хим., 1978, 60.
4. Б. А. Жубанов, С. А. Назарова, Р. Г. Каржаубаева, К. М. Гибов, ВМС, 18Б, 150 (1976).
5. В. Т. Монахов, Методы исследования пожарной опасности веществ, Изд. «Химия», М., 1972.
6. А. Г. Гальченко, Т. В. Попова, Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. А. Берлин, в кн. «Горение и взрыв», Материалы VI Всес. симп. по горению и взрыву. Горение конденсированных веществ, Черногоровка, 1980, стр. 156.
7. Г. Б. Айвазян, Н. А. Халтуринский, А. Г. Гальченко, А. А. Аюбян, Л. Г. Рашидиян, Т. В. Попова, М. Б. Ордян, А. А. Берлин, I Всес. конф. по композиционным полимерным материалам и их применению в народном хозяйстве, Тезисы докладов, ч. II, Ташкент, 1980, стр. 45.

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 396—399 (1983 г.)

УДК 547.722

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ПИРАЗОЛА

Э. Г. МЕСРОПЯН, Э. В. МАРТИРОСЯН, Г. Б. АМБАРЦУМЯН
и Э. Г. ДАРБИНЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 17 02 1982

Алкилглицидилмалоновые и -ацетоуксусные эфиры, взаимодействуя пипразолом, 3-метил- и 3,5-диметилпипразолами, образуют соответственно 2-алкил-2-токсикарбонил-4-пипразоло (3'-метилпипразоло, 3',5'-диметилпипразоло)метил- и 2-алкил-2-ацетил-4-пипразоло (3-метилпипразоло, 3',5'-диметилпипразоло)метил-4-бутанолиды.

Табл. 3, библиограф. ссылок 4.

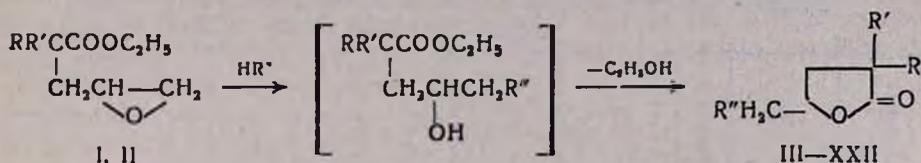
Ранее нами было показано, что при раскрытии α -окисного кольца алкилглицидилмалоновых (Ia-в) и -ацетоуксусных (IIa-в) эфиров соединениями с подвижным атомом водорода происходит внутримолеку-

лярная перэтерификация с образованием замещенных 4-бутанолидов [1].

В настоящей работе нами изучено взаимодействие окисей Ia-в и IIa-в с пиразолом, 3-метил- и 3,5-диметилпиразолами при 90—125° в эквимолярных соотношениях. Можно было предположить, что и под действием указанных нуклеофилов раскрытие окисных колец произойдет по правилу Красуского с образованием 2-алкил-2-этоксикарбонил-4-пиразоло(3'-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил-4-бутанолидов (III—V, IX—XI, XV—XVII) и 2-алкил-2-ацетил-4-пиразоло(3'-метилпиразоло, 3',5'-диметилпиразоло)метил-4-бутанолидов (VI—VIII, XII—XIV, XVIII—XXII).

В результате реакции были получены бутанолиды, представляющие собой светло-желтую очень вязкую массу, хорошо растворимую в эфире, ацетоне, хлороформе, спирте и не растворимую в воде.

Структура бутанолидов подтверждена физико-химическими константами, данными элементного, ИК и ПМР спектральных анализов.



R=C₄H₉ (Ia, IIa, III, VI, IX, XII, XV, XVIII); C₃H₇ (Ib, IIb, IV, VII, X, XIII, XVI, XIX); C₈H₁₃ (Iв, IIв, V, VIII, XI, XIV, XVII, XX); C₈H₁₇ (XXI); C₁₀H₂₁ (XXII). R'=COOC₂H₅ (I, III—V, IX—XI, XV—XVII); COCH₃ (II, VI—VIII, XII—XIV, XVIII—XX). R''=пиразоил (III—VIII); 3-метилпиразоил (IX—XIV); 3,5-диметилпиразоил (XV—XXII).

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе ИКС-22. ИК спектры, ν , см⁻¹: 1770 (C=O лакт.), 1730 (C=O сложн. эфир), 1570 (пиразол. кольца).

Спектры ПМР сняты на приборе "Hitachi-Perkin-Elmer R-20B" (60 МГц) в ССl₄ (внутренний стандарт ГМДС). ПМР спектры соединений III—XXII, δ , м. д.: 1,2 т (CH₃), 4,1 к (CH₂CH₂), 2,1 м (CH₂ в лак. цикле), 4,5 сл. м (CH в лак. цикле), 2,8 к (CH₂), 6,5 т (C=CHC—), 7,7 раз. д (NCH).

ГЖХ проведена на хроматографе ЛХМ-8МД на колонке (2×4 мм), наполнитель 5% SE-30 Chromaton W-AW, термостатирование при 250°, газ-носитель—гелий (70 мл/мин).

Синтез алкилглицидилмалоновых Ia-в и -ацетоксусных IIa-в эфиров описан ранее [2—3].

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-пиразоло(3-метилпиразоло, 3,5-диметилпиразоло)метил-4-бутанолиды (III—XXII). Эквимолярную смесь пиразола, 3-метил- или 3,5-диметилпиразолов и алкилглицидилмалонового или алкилглицидилацетоксусного эфира нагревают на масляной бане 10 ч при 90—125°, затем перегоняют в вакууме.

Физико-химические константы и данные анализов соединений III—XXII приведены в табл. 1—3.

Таблица 1

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-пиразолометил-4-бутанолиды (III—VIII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
III	C ₄ H ₉	60	175—180/0,5	1,4822	61,49	7,82	9,40	61,23	7,48	9,53
IV	C ₅ H ₁₁	77	185—193/1	1,4810	62,45	7,67	9,28	62,33	7,79	9,08
V	C ₆ H ₁₃	50	169—173/0,5	1,4798	62,13	8,21	8,78	63,35	8,07	8,69
VI	C ₄ H ₉	50	142—145/0,5	1,4889	63,92	8,04	11,08	63,53	7,57	10,60
VII	C ₅ H ₁₁	50	150—156/3	1,4856	64,52	7,98	10,67	64,74	7,91	10,07
VIII	C ₆ H ₁₃	65	166—172/1,5	1,4840	65,31	8,53	9,87	65,75	8,22	9,58

Таблица 2

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(3-метилпиразоло)метил-4-бутанолиды (IX—XIV)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/0,5 мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
IX	C ₄ H ₉	55	165	1,4887	62,20	8,30	8,25	62,33	7,81	9,09
X	C ₅ H ₁₁	56	175—178	1,4856	62,70	8,30	9,14	63,35	8,07	8,60
XI	C ₆ H ₁₃	57	188—193	1,4853	61,80	8,90	8,44	61,01	8,30	8,30
XII	C ₄ H ₉	53	150—152	1,4890	64,80	8,10	10,30	64,70	7,91	10,07
XIII	C ₅ H ₁₁	60	159—162	1,4827	64,97	8,20	10,04	65,70	8,22	9,60
XIV	C ₆ H ₁₃	55	170—173	1,4818	66,10	9,00	9,05	66,60	8,50	9,15

Таблица 3

2-Алкил-2-этоксикарбонил(ацетил)-4-(3,5-диметилпиразоло)метил-4-бутанолиды (XV—XXII)

Соединение	R	Выход, %	Т. кип., °C/1 мм	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %		
					C	H	N	C	H	N
XV	C ₄ H ₉	80	180—187	1,4842	63,36	7,63	8,63	63,55	7,80	8,72
XVI	C ₅ H ₁₁	85	189—198	1,4840	64,07	7,90	8,28	64,28	8,33	8,33
XVII	C ₆ H ₁₃	83	194—203	1,4831	64,97	8,41	8,43	65,14	8,57	8,04
XVIII	C ₄ H ₉	83	162	1,4901	65,50	7,98	9,80	65,75	8,25	9,60
XIX	C ₅ H ₁₁	77	168	1,4853	66,29	8,36	9,30	66,67	8,50	9,15
XX	C ₆ H ₁₃	65	173	1,4845	67,66	9,25	8,43	67,50	8,75	8,75
XXI	C ₈ H ₁₇	85	192	1,4842	68,65	9,38	8,29	69,00	9,20	8,05
XXII	C ₁₀ H ₂₁	62	200	1,4776	70,37	9,71	7,33	70,21	9,57	7,41

Նկարագրված է ալկիլզիցիդիլմալոնաթթվի դիէթիլէսթերների, ալկիլզիցիդիլացետոնացետոնաթթվի էթիլէսթերների և պիրազոլի, 3-մեթիլպիրազոլի, 3,5-դիմեթիլպիրազոլի փոխազդամբ համապատասխանաբար 2-ալկիլ-2-էթօքսի-կարբոնիլ-4-պիրազոլ(3-մեթիլպիրազոլ, 3,5-դիմեթիլպիրազոլ)մեթիլ- և 2-ալկիլ-2-ացետիլ-4-պիրազոլ(3-մեթիլպիրազոլ, 3,5-դիմեթիլպիրազոլ)մեթիլ-4-բուտանոլիդների ստացումը:

NEW DERIVATIVES OF PYRAZOLE

E. G. MESROPIAN, E. V. MARTIROSSIAN, G. B. AMBARTSUMIAN
and E. G. DARBINIAN

2-Alkyl-2-ethoxycarbonyl-4-pyrazolo (3-methylpyrazolo, 3,5-dimethylpyrazolo)methyl and 2-alkyl-2-acetyl-4-pyrazolo (3-methylpyrazolo, 3,5-dimethylpyrazolo) methyl-4-butanolides have been synthesised by the interaction of diethyl alkylglycidylmalonates, diethyl alkylglycidylacetates with pyrazole, 3-methylpyrazole and 3,5-dimethylpyrazole, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Месропян, Г. А. Амбарцумян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 27, 950 (1974).
2. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 22, 904 (1969).
3. Э. Г. Месропян, З. Т. Карапетян, Ю. А. Бунятыян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 23, 713 (1970).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 399—403 (1983 г.)

УДК 547.491.8.07(088.8)

РЕАКЦИИ N-КАЛИЙ-N-ЦИАНАМИНО-СИММ-ТРИАЗИНОВ
С ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

В. В. ДОВЛАТЯН, Л. Л. ГЮЛЬБУДАГЯН и Э. Н. АМБАРЦУМЯН

Армянский сельскохозяйственный институт, Ереван

Поступил 14 IV 1982

Показано, что N-калий-N-цианамино-симм-триазины с эпокисоединениями образуют иминооксазолидинил-симм-триазины, переходящие под действием кислот в соответствующие оксоединения.

Табл. 2, библиограф. ссылок 4.

Эпоксипропиламино-симм-триазины в качестве гербицидов могли представлять определенный интерес, если учесть их очевидную структурную близость с препаратом «метопротрин»—2-метилмеркапто-4-изопропиламино-6(3-метоксипропил)амино-симм-триазином, проявляющим выраженную селективность по отношению к зерновым культурам [1]. Ввиду труднодоступности необходимого для синтеза эпигидринового