

# ADDITION OF ACETYLNITRATE TO 4-METHYLENE-TETRAHYDROPIRAN AND CERTAIN TRANSFORMATIONS OF THE ADDUCTS THUS OBTAINED

M. S. SARGSIAN, S. A. MKRTUMIAN and A. A. GUEVORKIAN

The interaction between 4-methylenetetrahydropyran and acetylnitrate leading to the formation of addition and enic reaction products has been investigated. It has been shown that the products thus obtained are suitable starting materials for the synthesis of compounds of tetrahydropyran and dihydropyran series.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, А. И. Дворянчиков, Арм. хим. ж., 36, 296 (1983).
2. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, Н. М. Хизанцян, А. С. Аракелян, Г. А. Паносян, ХГС, 8, 1025 (1981).
3. У. Г. Ибатуллин, Д. Я. Мухаметова, С. А. Васильева, Р. Ф. Талипов, Л. В. Сюрин, М. Г. Сафаров, С. Р. Рафиков, Изв. АН СССР, 9, 2114 (1982).
4. А. А. Геворкян, П. И. Казарян, М. С. Саргсян, К. П. Петросян, С. А. Мкртумян, ХГС, 7, 891 (1983).
5. Химия нитро- и нитрозогрупп, т. I, пер. с англ., Изд. «Мир», М., 1972, стр. 234.
6. А. А. Геворкян, А. С. Аракелян, Н. М. Хизанцян, Арм. хим. ж., 30, 743 (1977).
7. Словарь орг. соед., ИЛ, М., 1979, т. 1, стр. 557.
8. М. С. Саргсян, С. А. Мкртумян, А. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 38, 129 (1985).

*Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 498—502 (1985 г.)*

УДК 547.772 : 678.674 : 678.675

## СИНТЕЗ ПОЛИАМИДОВ И ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ДИПИРАЗОЛИДОВ ДВУХОСНОВНЫХ КИСЛОТ

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

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 26 IV 1985

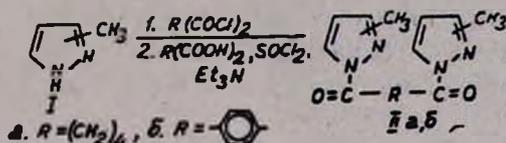
Ди-3(5)-метилпипразолиды адипиновой и терефталевой кислот использованы в качестве сомономеров в реакциях полиамидирования и полиэтерификации. Изучены свойства образующихся полимеров.

Библ. ссылок 4.

Для получения полиамидов и полиэфиров часто используют ди-галогенангидриды дикарбоновых кислот. Однако гидролитическая неустойчивость и токсичность накладывают определенные ограничения на их использование, а применение акцепторов выделяющейся при поликонденсации кислоты усложняет технологию процесса. Было показано [1, 2], что полиамидирование с успехом можно осуществлять, используя вместо хлорангидридов дикислот их диазолиды, в частности, динимидазолиды и дитриазолиды. С целью изучения влияния природы

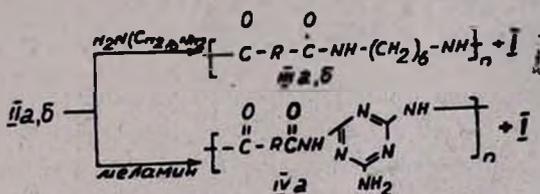
азола на реакции полиамидирования и полиэтерификации и расширения области применения нового метода синтеза нами осуществлена поликонденсация диамидов адипиновой и терефталевой кислот на основе технически доступного 3(5)-метилпиразола [3] с диаминами и диолами. Установлены оптимальные условия реакции и изучены свойства образующихся полимеров.

Синтез ди-3(5)-метилпиразолидов адипиновой и терефталевой кислот (IIa, б) осуществляли взаимодействием дихлорангидридов соответствующих кислот или же самих кислот в присутствии  $\text{SOCl}_2$  с 3(5)-метилпиразолом (I), причем акцептором  $\text{HCl}$  в первом случае является избыток 3(5)-метилпиразола.



Дипиразолиды IIa, б представляют собой кристаллические вещества, плавящиеся в узком интервале температур, однако, по всей вероятности, они являются смесью 1,3- и 1,5-изомерных пиразолов.

Благодаря своей высокой реакционной способности по отношению к нуклеофилам IIa,б довольно легко взаимодействуют с гексаметилендиамином в среде диметилформаида (ДМФА) и меламинам в расплаве, приводя к полиамамидам III и IV;

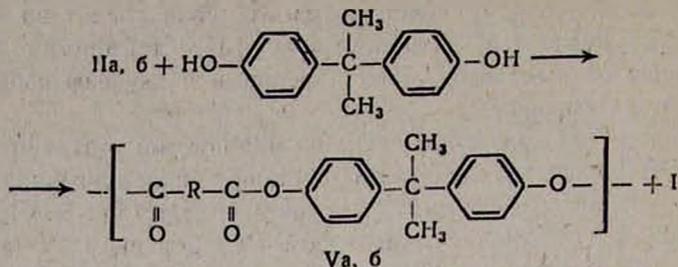


В процессе синтеза освобождается 3(5)-метилпиразол (I). Полиамиды IIIa, б, представляющие собой мелкодисперсные порошки, самопроизвольно выпадают в осадок. Приведенная вязкость 0,5% раствора IIIa в 85% муравьиной кислоте составляет 0,35 (мол. м.  $5,90 \cdot 10^3$ ), а IIIб в 95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —0,13. Одним из интересных свойств полученных олигоамидов является то, что при последующей твердофазной термической поликонденсации происходит нарастание степени их полимеризации. Так, при нагревании IIIa, б при  $200^\circ$  в инертной атмосфере (азот) в вакууме в течение 4 ч соответствующие значения приведенной вязкости для IIIa повышаются до 0,60 (мол. м.  $12,60 \cdot 10^3$ ), для IIIб—до 0,22.

Интересно отметить, что меламинам в реакции полиамидирования выступает как бифункциональный мономер, и полученный полиамид IVa растворим в муравьиной кислоте.

Далее было показано, что II a, б в условиях высокотемпературной поликонденсации взаимодействует с 2,2-бис(п-оксибензил)пропаном

(диан), образуя полиэфиры адипиновой (Va) и терефталевой (Vб) кислот.



Реакцию проводили в вакууме, в токе инертного газа для удаления выделяющегося 3(5)-метилпиразола. Характеристическая вязкость Va в ацетоне равна 0,83. Температуры начала разложения, определенные из данных термогравиметрического анализа, составляют 300° для Va и 400° для Vб.

Состав и строение полученных продуктов установлены данными элементного анализа и ИК спектроскопии.

### Экспериментальная часть

Приведенная и характеристическая вязкости определены в соответствующих растворителях при  $20 \pm 0,05^\circ$  в вискозиметре Уббелюде. Молекулярные массы (мол. м.) полиамидов определены по уравнению Марка-Куна-Хаувинка, коэффициенты K и  $\alpha$  взяты из [4]. ДТА проводили на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия) на воздухе, скорость нагрева  $10^\circ/\text{мин}$ , масса образцов 50—90 мг. ИК спектры снимали на спектрометре UR-20.

**Ди-3(5)-метилпиразолид адипиновой кислоты (IIa).** а. К раствору 32,8 г (0,4 моля) I в 40 мл абс. бензола при перемешивании и охлаждении до  $0-5^\circ$  добавляют 18,3 г (0,1 моля) дихлорангидрида адипиновой кислоты так, чтобы температура смеси не превышала  $25^\circ$ . По окончании экзотермии смесь нагревают при  $80^\circ$  4 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой для освобождения от гидрохлорида I и сушат при  $60^\circ$  в вакууме (10 мм рт ст). Получают 22 г (80%) IIa с т. пл.  $154^\circ$  (из абс. бензола). Найдено %: N 19,65.  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено %: N 20,43. б. К раствору 16,1 г (0,11 моля) адипиновой кислоты, 18,4 г (0,22 моля) I, 23,0 г (0,22 моля) триэтиламина в 150 мл абс. эфира при перемешивании по каплям добавляют 39,2 г (0,33 моля) хлористого тioniла так, чтобы температура реакционной смеси не превышала  $20^\circ$ . По окончании экзотермии смесь нагревают до кипения 5 ч. После удаления эфира к остатку прибавляют 200 мл воды и перемешивают до полного растворения гидрохлорида триэтиламина. Осадок отфильтровывают и сушат в вакууме, как указано выше. Получают 16 г (58%) IIa с т. пл.  $153-154^\circ$  (из абс. бензола).

**Ди-3(5)-метилпиразолид терефталевой кислоты (IIб).** Аналогично из 32,8 г (0,4 моля) I и 20,3 г (0,1 моля) дихлорангидрида терефталевой кислоты получают 22,0 г (75%) IIб с т. пл.  $157^\circ$  (из абс. бензола). Найдено %: N 18,60.  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ . Вычислено %: N 19,03.

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида адипиновой кислоты с гексаметилендиамином (IIIa). К раствору 9,86 г (0,036 моля) IIIa в 70 мл ДМФА при 90° прибавляют раствор 4,17 г (0,036 моля) гексаметилендиамина в 10 мл ДМФА. Сразу же наблюдается выпадение полимера белого цвета. Осадок отфильтровывают, промывают диметилформамидом, затем эфиром и сушат в вакууме. Выход ~ 100%, т. пл. 240°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680 (амид I).

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида терефталевой кислоты с гексаметилендиамином (IIIб). Аналогично из 10,58 г (0,036 моля) IIIб, 4,17 г (0,036 моля) гексаметилендиамина в 50 мл ДМФА при 50° образуется ~ 100% IIIб с т. пл. 310°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680 (амид I).

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида адипиновой кислоты с меламином (IVa). Смесь 1,64 г (0,013 моля) меламина, 3,56 г (0,013 моля) IIIa нагревают в колбе Клайзена в вакууме 170 мм рт ст при 180—200° 3 ч до окончания перегонки I. Образовавшийся розовый полимер промывают горячей водой, сушат, растворяют в муравьиной кислоте, осаждают эфиром. Получают ~ 90% IVa с т. пл. 255°. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1680 (амид I).

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида адипиновой кислоты с 2,2-бис(п-оксифенил)пропаном (IVa). Предварительно перемешивают 8,2 г (0,03 моля) IIIa с 6,8 г (0,03 моля) диана, помещают в колбу Клайзена и в токе азота нагревают смесь при 150° в вакууме 1 мм рт ст до тех пор, пока перегонится теоретически рассчитанное количество I (4,9 г). Образовавшийся стекловидный полимер растворяют в ацетоне и выливают в петролейный эфир. Выпавший осадок отфильтровывают, многократно промывают петролевым эфиром, затем сушат. Получают ~ 80% порошкообразного полиэфира Va с т. разм. 90—104°.

Поликонденсация ди-3(5)-метилпиразолида терефталевой кислоты с дианом (Vб). Аналогично предыдущему опыту из 7,6 г (0,025 моля) IIIб и 5,7 г (0,025 моля) диана получают 55% Vб, который многократно промывают ацетоном и сушат в вакууме, т. разм. 318—328°. ИК спектры для Va и Vб,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1730.

ՊՈԼԻԱՄԻԳԵՆՆԵՐԻ ԵՎ ՊՈԼԻԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՐԿԶԻՄՆԱՅԻՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԳԻՊԻՐԱԶՈԼԻԴԵՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա. Ս. ԳՈՂՈՍՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԻՒԱԶՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՅՅԱՆ, Ա. Խ. ՄԱՀՄՈՒԳՅԱՆ,  
Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ

Ադիպինային և տերեֆթալային թթուների դի-3(5)-մեթիլպիրազոլիդներն օգտագործված են որպես համամոնոմերներ պոլիամիդների և պոլիէսթերների ստացման ռեակցիաներում:

Ուսումնասիրված են ստացված պոլիմերների հատկությունները:

# SYNTHESIS OF POLYAMIDES AND POLYESTERS ON THE BASIS OF DIPYRAZOLIDES OF DICARBOXYLIC ACIDS

A. S. POGHOSSIAN, G. A. ELIASIAN, G. V. HASRATIAN,  
A. Kh. MAKHMUDIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

Di-3/5-Methylpyrazolides of adipic and terephthalic acids have been used as comonomers in polyamidation and polyesterification reactions. The properties of the polymers thus obtained have been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. A. Staab, Chem. Ber., 90, 1326 (1957).
2. F. Науало, Н. Котоно, J. Polym. Sci., A-1, № 10, 1260 (1972).
3. Э. Г. Дарбинян, С. Г. Мацоян, Арм. хим. ж., 37, 153 (1984).
4. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 328.

*Армянский химический журнал, т. 38, № 8, стр. 502—507 (1985 г.)*

УДК 541.115 : 547.314.2'361.2

## ФЛЕГМАТИЗАЦИЯ И ИНГИБИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

Э. Т. ПОГОСЯН, В. А. МУРАДЯН и С. Г. ГРИГОРЯН

Научно-производственное объединение «Нацрнт», Ереван

Поступило 8 IV 1985

На основании сравнения экспериментально найденных количеств добавок, флегматизирующих экзотермическую реакцию полимеризации винилацетилена, с теоретически рассчитанными, определена критическая теплоемкость смеси винилацетилена с разными добавками органических соединений, равная 66 кал/моль·град, выше которой не имеет места взрывной распад винилацетилена.

Рис. 3, табл. 1, библиографические ссылки 14.

Экзотермический процесс полимеризации винилацетилена (ВА) на производстве часто приводит к авариям, нередко сопровождающимся взрывом. Исходя из вышесказанного возникла необходимость систематического исследования происходящих процессов [1, 2] для обеспечения безопасного ведения технологических процессов, связанных с синтезом и дальнейшей переработкой ВА [3].

В настоящей работе приведены результаты исследования флегматизирующего и ингибирующего действий органических соединений на взрывную реакцию термической полимеризации ВА.

Для торможения как реакции полимеризации, так и связанного с нею разложения ВА, в качестве флегматизаторов использованы ароматические соединения, а ингибиторов—органические кислоты, альдегиды и спирты. В качестве первых исследовались ксилол, толуол и бен-