Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 630—635 (1986 г.)

УДК 547.79

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,4-ТРИАЗОЛА, 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛА И ТЕТРАЗОЛА

О. С. АТТАРЯН, Г. В. АСРАТЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Э. Г. ДАРБИНЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 24 V 1985

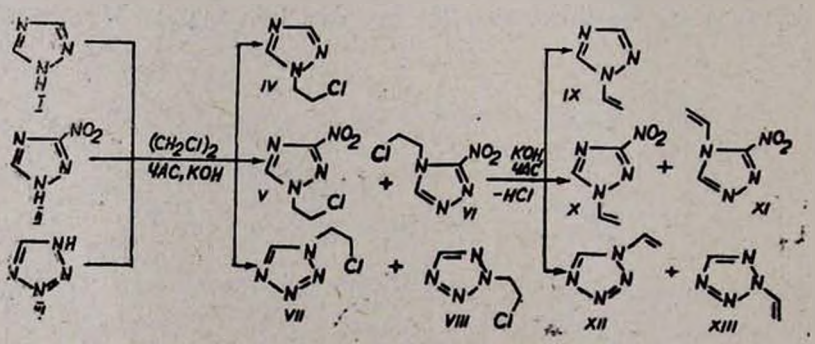
Предложен метод получения 1-винил-1,2,4-триазола, смеси изомерных 1-винил- и 4-винил-3-нитро-1,2,4-триазолов, 1-винил- и 2-винилтетразолов путем дегидрохлорирования соответствующих N-(β-хлорэтил)азолов в условиях межфазного катализа (МФК). Изучена радикальная полимеризация указанных мономеров.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 12.

Известные методы введения хлорэтильных групп по атомам азота 1,2,4-триазола [1] и тетразола [2] и дегидрохлорирования N-(β-хлорэтил)азолов в N-винилазолы методически несовершенны и не обеспечивают хороших выходов.

В продолжение исследований по синтезу и полимеризации винилазолов [3—5] в данной работе предложен двухстадийный метод получения 1-винил-1,2,4-триазола (IX), смесей изомерных 1-винил- и 4-винил-3-нитро-1,2,4-триазолов (X, XI), 1-винил- и 2-винилтетразолов (XII, XIII) путем прямого алкилирования NH азолов (I—III) дихлорэтаном [6] и последующим дегидрогалогенированием N-(β-хлорэтил)азолов в присутствии хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБАХ).

Изучена реакционноспособность полученных мономеров в условиях радикальной полимеризации и некоторые свойства образовавшихся полимеров. Первую стадию—алкилирование I—III осуществляли в каталитической системе твердая фаза—жидкость (орг. растворитель—КОН—ТЭБАХ). Найдено, что определяющим фактором реакционной способности изученных азолов является их кислотность. Результат реакции зависит также от природы растворителя, но не зависит от строения четвертичной аммониевой соли (ЧАС). Так, если алкилирование I (pK_A 15,4) завершается за 4—5 *ч*, II (pK_A 6,3)—8 *ч*, то III (pK_A 4,3)—только за 12 *ч*.



В то время как для алкилирования I и III удовлетворительными растворителями являются диоксан и ацетонитрил, для II они непригодны. Это соединение удается проалкилировать в диметилформамиде. На примере реакции I с дихлорэтаном в ацетонитриле показано, что использование ЧАС различного строения практически не влияет на выход IV (68—70%), в отсутствие же катализаторов выход резко падает (30%).

Несмотря на 5-кратный избыток дихлорэтана при алкилировании I в диоксане с выходом 25% образуется 1,2-*бис*(1,2,4-триазолил-1)этан, в ацетонитриле выход последнего падает до 10%. Из продуктов алкилирования II выделен *бис*-триазол с 12% выходом.

Дегидрохлорирование IV, VII и VIII осуществляли в условиях МФК в системе жидкость—жидкость, а сырой смеси V и VI—метанольным раствором едкого кали, поскольку в условиях МФК изомер XI теряется.

При исследовании изомерного состава продуктов реакции было найдено, что из теоретически возможных двух изомеров [7] при алкилировании I дихлорэтаном образуется только один. Наличие двух сигналов кольцевых протонов при 8,30 и 7,95 *м. д.* у IV и 8,38 и 7,93 *м. д.* у IX однозначно указывает, что заместители находятся в первом положении кольца [8]. При дегидрохлорировании сырой смеси V и VI выделено два продукта — X и XI. Отнесение изомеров сделано на основании ИК спектров. В соединении X внеплоскостные деформационные колебания С-Н кольца характеризуются дублетом в области 720, 760 $см^{-1}$ [9], а в XI — синглетом при 710 $см^{-1}$. Как и ожидалось, алкилирование тетразола приводит к двум продуктам VII и VIII в соотношении 60 : 40 по данным ПМР. VII нам не удалось выделить и охарактеризовать, ввиду разложения в процессе перегонки. Наличие последнего доказано образованием соответствующих винилтетразолов XII и XIII при дегидрохлорировании изомерной смеси. В ПМР спектрах винилтетразолов зафиксированы синглеты кольцевых протонов /8,70 и 9,56 *м.д.*/. Сигнал в более сильном поле соответствует 2-винилтетразолу XII [10].

Рис. Кинетические кривые полимеризации: 1 — IX, 2 — X, 3 — XII, 4 — XIII. $[M] = 1$ *моль/л*, $]J] = 0{,}01$ *моль/л*.

Для оценки относительной реакционной способности полученных мономеров была исследована их радикальная полимеризация. В качестве инициатора полимеризации был выбран динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК). Блочная полимеризация XII и XIII сопровождается взрывом, поэтому процесс проводили в растворе. На рисунке при-

ведены кинетические кривые полимеризации, из которых видно, что по активности мономеры составляют ряд XIII>XII>X>IX.

Полимеры N-винилазолов представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ДМФА, ДМСО и N-метилпирролидоне, но не растворимые в воде (кроме IX), ацетоне, бензоле, эфире и углеводородах. Характеристические вязкости и температуры размягчения (т. разм.) полученных полимеров приведены в таблице.

Таблица

Свойства поливинилазолов, полученных в ДМФА. [М] = 1 *моль/л*, [ДАК] = 0,01 *моль/л*, температура 70°.

Полимер	[η], *дл/г* при 20°С в ДМФА	Т. разм., °С
Поли-IX	0,53*	220—240
Поли-X	0,44	230—245
Поли-XII	0,14	240—270
Поли-XIII	0,55	260—270

* в воде

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer, R-12» (60 *МГц*) в CCl_4, CD_3OD, $(CD_3)_2SO$, внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометрах UR-20 (тонкий слой) и «Specord». ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5 *м*×3 *мм*, наполненная инертоном AW-HMD (0,20—0,25 *мм*), пропитанным 10% карбовакса 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 *мл/мин*. Характеристические вязкости определены при 20°±0,05 в вискозиметре Уббелоде.

1-(β-Хлорэтил)-1,2,4-триазол (IV). Смесь 50 *мл* ацетонитрила, 6,9 *г* (0,1 моля) соединения I, 1,2 *г* (0,0052 моля) ТЭБАХ и 5,6 *г* (0,1 моля) едкого кали перемешивают 0,5 *ч* при 70°. Добавляют 49,5 *г* (0,5 моля) дихлорэтана и перемешивание при 70° продолжают 5 *ч*. После охлаждения фильтруют, удаляют растворитель и избыток дихлорэтана. Перегонкой остатка в вакууме получают: а) 9,2 *г* (70%) IV с т. кип. 83°/3 *мм*, n_D^{20} 1,5000, d_4^{20} 1,2828. ПМР спектр (в CCl_4), δ, *м. д.*: 8,30 с (1H, 5-H), 7,95 с (1H, 3-H), 4,50 т (2H, NCH_2 *J*=6,3 *Гц*), 3,89 т (2H, CH_2Cl, *J*=6,3 *Гц*). Найдено %: Cl 26,8; N 31,7. $C_4H_6N_3Cl$. Вычислено %: Cl 26,9; N 31,9. б) 2 *г* (25%) 1,2-*бис*(1,2,4-триазолил-1)этана с т. пл. 153°. ПМР спектр в $(CD_3)_2SO$, δ, *м. д.*: 8,34 с (2H, кольцевой протон), 8,02 с (2H, кольцевой протон), 4,68 с (4H, CH_2CH_2).

1-Винил-1,2,4-триазол (IX). Смесь 13,1 *г* (0,1 моля) соединения IV, 1,2 *г* (0,0052 моля) ТЭБАХ, 2 *мл* воды, 11,2 *г* (0,2 моля) едкого кали в 100 *мл* эфира интенсивно перемешивают при 35° 3 *ч*. После охлаждения фильтруют, удаляют эфир, остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,2 *г* (86%) IX с т. кип. 58°/10 *мм*, n_D^{20} 1,5120, по [11] т. кип. 41°/75 *мм*, n_D^{20} 1,510.

ИК спектр (тонкий слой). ν, *см*$^{-1}$: 1500 (кольцо); 1640 (C=C). ПМР спектр (в CCl_4), δ, *м. д.*: 8,38 с (1H, 5-H), 7,93 с (1H, 3-H), 7,12 д. д (1H, NCH=), 5,78 д (1H, =CH, *J*=15,8 *Гц*), 5,00 д (1H, =CH, *J*=9,0 *Гц*).

1-Винил-3-нитро- и 4-винил-3-нитро-1,2,4-триазолы (X, XI). Смесь 11,4 *г* (0,1 моля) соединения II, 1,2 *г* (0,0052 моля) ТЭБАХ, 5,6 *г* (0,1 моля) едкого кали в 50 *мл* ДМФА перемешивают 0,5 *ч* при 70°. Затем добавляют 59,4 *г* (0,6 моля) дихлорэтана и продолжают перемешивать 8 *ч*. После охлаждения смесь фильтруют, растворитель и избыток дихлорэтана удаляют в вакууме. К остатку прибавляют раствор 5,6 *г* (0,1 моля) едкого кали в 40 *мл* метанола и нагревают до кипения 1 *ч*. После фильтрования и удаления метанола к остатку добавляют 100 *мл* CCl_4 и нагревают до кипения. После охлаждения выпадают кристаллы XI. Выход 1,5 *г* (12%), т. пл. 68—69°. Найдено %: N 39,80; 39,82. $C_4H_4N_4O_2$. Вычислено %: N 39,98. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1500 (кольцо), 1650 (C=C). ПМР спектр (в CD_3OD), δ, *м. д.*: 8,90 с (1H, 5-H), 7,41 д. д (1H, NCH=, *J*=15,7 и 9,0 *Гц*), 6,06 д. д (1H, =CH, *J*=15,7 и 1,6 *Гц*), 5,41 д. д (1H, =CH, *J*=9,0 и 1,6 *Гц*). После удаления CCl_4 остаток перегоняют в вакууме. Получают: а) 5,1 *г* (40%) соединения X с т. кип. 67°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5050, d_4^{20} 1,1708. Найдено %: N 39,86, 39,88. $C_4H_4N_4O_2$. Вычислено %: N 39,98. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 1500 (кольцо), 1650 (C=C). ПМР спектр (в CD_3OD), δ, *м. д.*: 8,32 с (1H, 5-H), 7,08 д. д (1H, NCH=, *J*=15,5 и 8,9 *Гц*), 5.67 д. д (1H, =CH, *J*=15,5 и 1,2 *Гц*), 4,96 д. д (1H, =CH, *J*=8,9 и 1,2 *Гц*). б) 1,4 *г* 1,2-*бис*(3-нитро-1,2,4-триазолил-1)этана с т. пл. 198°. ПМР спектр в $(CD_3)_2SO$, δ, *м. д.*: 8,72 с (2H, кольцевые протоны) 4,90 с (4H, CH_2CH_2).

Алкилирование тетразола дихлорэтаном. Смесь 14 *г* (0,2 моля) III, 2,4 *г* (0,01 моля) ТЭБАХ, 11,2 *г* (0,2 моля) едкого кали в 100 *мл* диоксана перемешивают 0,5 *ч* при 80°. Затем добавляют 118,8 *г* (1,2 моля) дихлорэтана и продолжают нагревание в течение 12 *ч*. После охлаждения смесь фильтруют, растворитель удаляют в вакууме. Остаток 23,4 *г* разгоняют в вакууме. Получают 10,5 *г* (40%) соединения VIII с т. кип. 65°/1 *мм*, n_D^{20} 1,4860, d_4^{20} 1,3142, Найдено %: N 42,24, 42,26. $C_3H_5N_4Cl$. Вычислено %: N 42,26. По [2], т. кип, 76°/1 *мм*. ПМР спектр (в CCl_4), δ, *м. д.*: 8,66 уш. с (1H, 5-H), 5,08 т (2H, NCH_2, *J*=6,3 *Гц*), 4,12 т (2H, CH_2Cl, *J*=6,3 *Гц*).

Остаток—соединение VII при попытке перегонки взрывается.

2-Винилтетразол (XIII). Смесь 13,2 *г* (0,1 моля) соединения VIII, 1,2 *г* (0,0052 моля) ТЭБАХ, 2 *мл* воды, 11,2 *г* (0,2 моля) едкого кали в 50 *мл* эфира интенсивно перемешивают при 30° 2 *ч*. После охлаждения фильтруют, промывают водой и экстрагируют 100 *мл* эфира, высушивают над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 8,6 *г* (90%) XIII с т. кип. 63—65°/60 *мм*, n_D^{20} 1,4840, d_4^{20} 1,130, по [2], т. кип. 66—68°/60 *мм*, n_D^{20} 1,4850. ПМР спектр (в CD_3OD). δ, *м. д.*: 8,70 уш. с (1H, 5-H), 7,62 д. д (1H, NCH=, *J*=15,6 и 8,7 *Гц*), 6,22 д. д (1H, =CH, *J*=15,6 и 1,3 *Гц*), 5,43 д. д (1H, =CH, *J*=8,7 и 1,3 *Гц*).

1-Винил- и 2-винилтетразолы (XII, XIII). 23,4 *г* сырой смеси, получаемой при алкилировании тетразола дихлорэтаном, растворяют в 50 *мл* хлористого метилена, добавляют 4 *мл* воды, 1,2 *г* (0,0052 моля) ТЭБАХ и 11,2 *г* (0,2 моля) едкого кали и интенсивно перемешивают при 0—5° 6—7 *ч*. Прибавляют 20 *мл* воды и экстрагируют хлористым метиленом (3×100 *мл*). К экстракту при перемешивании прибавляют уксусную кислоту до pH 4 и сушат над сульфатом магния. После удаления растворителя остаток фракционируют в вакууме. Получают 7,6 *г* (40%) XIII с т. кип. 63—65°/60 *мм* и 5,7 *г* (30%) XII с т. кип. 87°/1 *мм*, n_D^{20} 1,500, d_4^{20} 1,1800, по [2], т. кип. 94°/1 *мм*, n_D^{20} 1,5000. ПМР спектр (в CD_3OD), δ, *м. д.*: 9,56 с (1H, 5-H), 7,52 д. д (1H, NCH=, *J*=16 и 9,3 *Гц*), 6,11 д. д (1H, =CH, *J*=16 и 2,0 *Гц*), 5,50 д. д (1H, =CH, *J*=9,3 и 2,0 *Гц*).

Полимеризация. Полимеризацию в растворе ДМФА изучают методом ГЖХ согласно [12]. Точность термостатирования при полимеризации±0,1°. Полимеры освобождают от мономеров и очищают переосаждением из раствора в ДМФА бутанолом (IX), эфиром (X) и водой (XII и XIII), сушат при 55° и вакууме 10 *мм*.

1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ, 3-ՆԻՏՐՈ-1,2,4-ՏՐԻԱԶՈԼԻ ԵՎ ՏԵՏՐԱԶՈԼԻ ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱԹԹԱՐՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱԹՅԱՆ, Գ. Ա. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՑՈՅԱՆ.

Առաջարկված է 1-վինիլ-1,2,4-տրիազոլի, 1-վինիլ-և 4-վինիլ-3-նիտրո-1,2,4-տրիազոլի, 1-վինիլ- և 2-վինիլտետրազոլների իզոմերների խառնուրդների ստացման մեթոդ համապատասխան N-(β-քլորէթիլ)ազոլների դեհիդրոքլորացմամբ երկֆազ կատալիզի պայմաններում։

Հետազոտված է նշված մոնոմերների ռադիկալային պոլիմերացումը։

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 1,2,4-TRIAZOLE, 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLE AND TETRAZOLE VINYL DERIVATIVES

H. S. ATTARIAN, G. V. HASRATIAN, G. A. ELIAZIAN, E. G. DARBINIAN and S. G. MATSOYAN

A method for obtaining 1-vinyl-1, 2, 4-triazole a mixture of isomeric 1-vinyl and 4-vinyl-3-nitro-1, 2, 4-triasoles, 1-vinyl and 2-vinyltetrazoles by dehydrochlorination of corresponding N-(β-chloroethyl)azoles has been proposed under conditions of two-phase catalysis.

The radical polymerization of the mentioned monomers has been stadied.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hopff H., Lippay H.* — Macromol. chem., 1963. vol. 66, p. 157.
2. *Finnegan W. C., Henry .R A.* — Org. chem., 1959, vol. 24, p. 1565.
3. *Дарбинян Э. Г., Митарджян Ю. Б., Мацоян С. Г.* — Пром. Армении, 1972, № 6, с. 16

4. *Дарбинян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мацоян, С. Г.* — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, с. 796.
5. *Аттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.* — Арм. хим. ж., 1983, т. 35, с. 413.
6. *Аттарян О. С., Погосян А. С., Асратян Г. В., Дарбинян Э. Г.* — Тезисы докладов «Новые методические принципы в органическом синтезе», М., Наука, 1981, с. 60.
7. *Greath L. T., Truitt P.* — Org. chem., 1968, vol. 33, 1. 2956.
8. *Gold H.* — Ann., 1965, vol. 688, p. 205.
9. *Скворцова Г. Г., Домнина Е. С., Махно Л. П., Воронков В. К., Гаряшинова Д. Д., Чипанина Н. Н.* — ХГС, 1973, с. 1566.
10. *Белоусов А. М., Гареев Г. А., Кириллова Л. П., Вершагин Л. И.* — ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 2622.
11. Авт. свид. 464584 (1974), СССР/Махно Л. П., Ермакова Т. Г., Домнина Е. С., Татарова Л. А., Сковцова Г. Г., Лопырев В. А. — Бюлл. изобр., 1975, № 11.
12. *Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Ф., Сюда Е.* — ВМС, 1968, т. Б10, №10, с. 758.

Армянский химический журнал, т. 39, № 10, стр. 635—641 (1986 г.)

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541.141

НЕПРЕРЫВНАЯ И БЕЗОТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФОТОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА АДДУКТА МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА С БЕНЗОЛОМ

А. А. ПАШАЯН и М. А. КАЗАРЯН

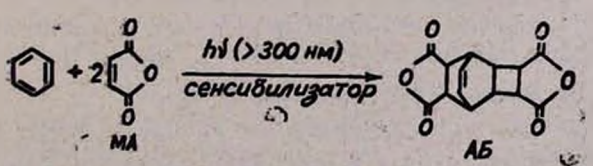
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 3 IV 1985

Разработана непрерывная и безотходная технология фотохимического синтеза аддукта малеинового ангидрида с бензолом. Предлагается полная технологическая схема пилотной установки, имеющая реактор погружного типа с лампой ДРФ мощностью 10 *кВт* и с рабочим объемом 90 *л*. Обсуждаются некоторые специфические технологические аспекты технологии фотохимических процессов вообще и применительно к синтезу аддукта в частности.

Рис. 2, библ. ссылок 6.

Диангидрид трицикло(4,2,2,$0^{2,5}$)-9-децен-3,4,8-тетракарбоновой кислоты (аддукт малеинового ангидрида с бензолом—АБ) применяется в синтезе полиимидных материалов. Синтез АБ осуществляется в одну стадию при облучении УФ светом бензольного раствора малеинового ангидрида (МА), содержащего сенсибилизатор [1, 2].



Из-за плохой растворимости в бензоле (Б) образующиеся кристаллы АБ в ходе облучения выпадают в осадок. Простота, одностадий-