

սիային յուղալուծ հարուցիչ պարունակող մոնոմեր ավելացնելիս տեղի է ունենում նրա կլանումը լցոնի վրա, պատվաստված պոլիմերային շերտի ուղեցման ճանապարհով: Այսպիսով պոլիմերացումն սկսելուց առաջ մոնոմերը լրիվ և հավասարաչափ տեղափակված է լինում լցոնի մակերևույթի գոտում: Զերմաստիճանը բարձրացնելիս մոնոմերը պոլիմերվում է, հավասարաչափ ծածկելով լցոնը:

Մտահղացումը գործնականորեն իրականացված է կավճով պոլիստիրոլը լցունավորման օրինակի վրա: Որպես վերափոխիչ օգտագործվել է կարբոկսիլատային պոլիբլորոպրեն:

A NEW APPROACH TO THE CREATION OF MONOMER COMPOSITES

G. B. AYVAZIAN, S. M. HAYRAPETIAN, A. K. BADALIAN,
L. A. HAKOPIAN and S. G. MATSOYAN

A new method for polymerization filling has been proposed consisting in localizing the monomer in the filler's surface region, realized by a chemical inoculation of a polymer which swells in the monomer of the main polymer, thus the monomer being completely and evenly distributed in the surface region before starting polymerization. On raising the temperature the monomer polymerizes covering the filler evenly. This conception has been realized by filling polystyrene with chalk carboxylate polychloroprene has been used as a transformer. It has been shown that an increase in the transformation degree increases the conversion of styrene, while the polymer in the composite decreases (fig. 1). An increase in the styrene/chalk ratio as well as in the amount of the stabilizing chalk brings to a lowering in styrene conversion (fig. 2).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Авт. свид. 763379 (1980), СССР/ Констандов Л. А., Ениколопов Н. С., Дьячковский Ф. С., Новокшонова Л. А., Гаврилов Ю. А., Кудинова О. И., Мяслакова Т. А., Акопян Л. А., Брикенштейн Х.-М. А. — Бюлл. изобр. 1980, № 34.
2. Иванчев С. С. — Радикальная полимеризация, Л., Химия, 1985.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 511—516 (1986 г.)

УДК 547.772

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ГАЛОГЕНЗАМЕЩЕННЫХ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ- и 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

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

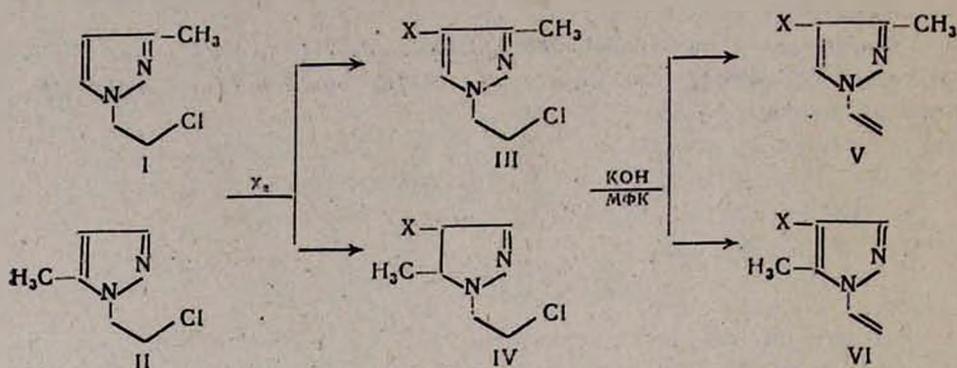
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 4 III 1985

Изучена реакция дегидрохлорирования изомерных 4-галогензамещенных (хлор, бром, йод) 1-(β-хлорэтил)-3-метил- и 1-(β-хлорэтил)-5-метилпиразолов в двухфазной каталитической системе. Исследованы закономерности полимеризации полученных мономеров и изучены свойства образующихся полимеров.

Рис. 1, табл. 2, библиограф. ссылок 8.

В продолжение исследований по синтезу и полимеризации винилпиразолов [1—3] в настоящей работе предложен синтез и изучена способность к полимеризации 4-галогензамещенных 1-винил-3-метил(V)- и 1-винил-5-метилпиразолов(VI). Синтез последних осуществляли по схеме:



X = Cl (а), Br (б), J (в).

Индивидуальные изомеры I и II были выделены фракционированием их смеси, получаемой алкилированием 3(5)-метилпиразола дихлорэтаном [4]. Отнесение изомеров сделано на основании данных спектров ПМР по значениям химических сдвигов кольцевых протонов и метильной группы в CCl_4 и бензоле [5], а также продуктов дегидрохлорирования в известные винилпиразолы (при X=H) [6]. Электрофильным замещением ядер I и II в положениях 4 хлором, бромом и иодом получены соответствующие 4-галогензамещенные пиразолы III и IV с хорошими выходами.

Известно, что переход от 1(β-хлорэтил)пиразолов к 1-винилпиразолам обычно осуществляют с помощью спиртовых растворов щелочей [1, 2]. Несмотря на высокие выходы продуктов в препаративном отношении метод неудобен. Наше исследование показало, что дегидрохлорирование III и IV можно с успехом осуществить в условиях межфазного катализа, с использованием триэтилбензиламмоний хлорида (ТЭБАХ) как катализатора фазового переноса в системе бензол—вода.

В ИК спектрах винилпиразолов V—VI а-в имеются интенсивная полоса поглощения при 1640, соответствующая колебаниям винильной группы, поглощения в областях 1540, 1525, 1520 пиразольного кольца Va-в, для VIa-в смещаются до 1560, 1550, 1530 см^{-1} .

Исследование полимеризации 4-галогензамещенных винилпиразолов проводили в растворе толуола в присутствии радикального инициатора—динитрила азонизомасляной кислоты (ДАК) методом ГЖХ. На рисунке приведены кинетические кривые полимеризации, из которых видно, что по скорости полимеризации мономеры заметно отличаются и в зависимости от природы галогена образуют ряд $\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$. S-образный характер кинетических кривых указывает на наличие ингибирующей примеси, каковой может быть, в частности, остаточный кислород воздуха [2]. Интересно отметить также, что на скорость полимеризации довольно сильно влияет положение метильной группы в кольце.

Более активными являются изомеры VIa-в, что согласуется с данными работы [7].

Полное отсутствие в ИК спектрах полимеров полос поглощения винильной группы и неизменность поглощений пиразольных колец свидетельствуют о протекании полимеризации с разрывом двойных связей. Полимеры галогензамещенных пиразолов представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в ароматических углеводородах, спиртах, ацетоне, хлорированных углеводородах, но не растворимые в петролейном эфире и воде. Характеристические вязкости (η) и температуры размягчения полученных полимеров приведены в табл. 1.



Рис. Кинетические кривые зависимости глубины превращения от продолжительности полимеризации; 1 — VIa, 2 — VIб, 3 — Va, 4 — Vб, 5 — VIб, 6 — Vв.

Таблица 1

Свойства галогенсодержащих поливинилпиразолов, полученных из растворов в толуоле при 70°, концентрация мономеров 1 моль/л, ДАК 0,01 моль/л

Полимер	$[\eta]$ в бензоле при 20°, дл/г	Т. разм., °С
Va	0,38	165—195
VIa	0,34	180—210
Vб	0,35	165—195
VIб	0,27	180—210
Vв	0,19	180—210
VIв	0,13	200—210

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» (60 МГц) в CCl_4 и C_6H_6 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на спектрометре UR-20 (тонкий слой). ГЖХ анализ проведен на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5 м × 3 мм, заполненная инертном АУ-НМД (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20 М. Скорость газаносителя (гелий) 50 мл/мин. Характеристические вязкости определены в бензоле при $20 \pm 0,05^\circ$ в вискозиметре Уббелоде. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола.

1-(β -Хлорэтил)-3-метил и 1-(β -хлорэтил)-5-метилпиразолы I, II. Для разделения смеси изомеров использовали ректификационную колонку длиной 30 см, диаметром 4 см, заполненную металлической насадкой, температура верха колонны 91—92°, температура куба 142—145°, давление 11 мм, R=4 (флегмовое число). В куб загружали 110 г смеси изомеров (соотношение 60:40). После разделения получено:

а) 50,5 г I с т. кип. 91—92°/1 мм, n_D^{20} 1,4980, d_4^{20} 1,1000 (чистота 98,7% по ГЖХ). Спектры ПМР в CCl_4 , δ , м. д.: 2,23 с (3H, CH_3), 4,20 м (2H, CH_2Cl), 3,81 м (2H, NCH_3), 5,93 д (1H, 4-H, $J=2,0$ Гц), 7,28 д (1H, 5-H) в C_6H_6 , δ , м. д.: 2,21 с (3H, CH_3), 3,4—4,0 м (4H, CH_2CH_2Cl), 5,87 д (1H, 4-H, $J=2,0$ Гц), сигнал протона в положении 5 закрыт интенсивным сигналом растворителя.

б) 40 г II с т. кип. $61^{\circ}/1$ мм, n_D^{20} 1,5030, d_4^{20} 1,1094 (чистота 99,1% по ГЖХ). Спектр ПМР в CCl_4 , δ , м. δ : 2,19 с (3H, CH_3), 4,22 м (2H, CH_2Cl), 3,77 м (2H, NCH_2), 5,91 д (1H, 4-H, $J=2,0$ Гц), 7,25 д (1H, 3-H); в C_6H_6 , δ , м. δ : 1,93 с (3H, CH_3), 3,4—4,0 м (4H, CH_2CH_2Cl), 5,9 д (1H, 4-H, $J=2,0$ Гц), сигнал протона в положении 3 закрыт интенсивным сигналом растворителя.

1-(β -Хлорэтил)-3-метил-4-хлорпиразол IIIa. К смеси 14,4 г (0,1 моля) I в 30 мл уксусной кислоты и 10 мл соляной кислоты прибавляли 35 мл 30% перекиси водорода. На следующий день органический слой отделяли и промывали водой, экстрагировали эфиром. Эфирный экстракт нейтрализовали раствором карбоната натрия, сушили сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняли в вакууме. Получено 16,8 г (94%) IIIa, т. кип. $78^{\circ}/1$ мм, который при стоянии кристаллизуется, т. пл. 40° . Найдено %: N 15,53. $C_6H_8Cl_2N_2$. Вычислено %: N 15,64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1530 (кольцо). Аналогично получен 1-(β -хлорэтил)-5-метил-4-хлорпиразол (IVa). Выход 15,9 г (89%), т. кип. $87^{\circ}/1$ мм, т. пл. 47° . Найдено %: N 15,64. $C_6H_8Cl_2N_2$. Вычислено %: N 15,64. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1540 (кольцо).

1-(β -Хлорэтил)-3-метил-4-бромпиразол IIIб. К смеси 7,2 г (0,05 моля) I, 10 г ацетата натрия и 35 мл воды прибавляли 3 мл брома в 5 мл уксусной кислоты. Выделившийся органический слой экстрагировали эфиром, нейтрализовали карбонатом натрия, сушили сульфатом магния. После удаления эфира, остаток перегоняли в вакууме. Получено 9,3 г (83%) IIIб с т. кип. $93-96^{\circ}/1$ мм, который при стоянии кристаллизуется, т. пл. 49° (из гексана). Найдено %: N 12,43. $C_6H_8BrClN_2$. Вычислено %: N 12,53. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1520 (кольцо).

Аналогично получен 1-(β -хлорэтил)-5-метил-4-бромпиразол IVб. Выход 9,2 г (82%), т. кип. $98-100^{\circ}/1$ мм, т. пл. 61° (из гексана). Найдено %: N 12,50. $C_6H_8BrClN_2$. Вычислено %: N 12,53. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1530 (кольцо).

1-(β -Хлорэтил)-3-метил-4-иодпиразол IIIв. К раствору 14,4 г (0,1 моля) I в 30 мл абс. бензола при перемешивании и охлаждении ледяной водой по порциям добавляли 23 г желтой окиси ртути и 25,3 г йода, после 3-часового перемешивания смесь отфильтровывали, фильтрат промывали тиосульфатом натрия, сушили сульфатом магния и упаривали. Получено 20,2 г (75%) IIIв, т. пл. 65° (из гексана). Найдено %: N 10,24. $C_6H_8ClIN_2$. Вычислено %: N 10,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1515 (кольцо).

Аналогично получен 1-(β -хлорэтил)-5-метил-4-иодпиразол IVв. Выход 18,9 г (70%), т. пл. 68° (из гексана). Найдено %: N 10,29. $C_6H_8ClIN_2$. Вычислено %: N 10,35. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1525 (кольцо).

Общая методика дегидрохлорирования I—IV. К раствору 0,1 моля I—IV в 50 мл бензола прибавляют 5 мл воды, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали и 1,2 г (0,0052 моля) ТЭБАХ. Смесь интенсивно перемешивают при 75° 2 ч, после этого добавляют еще 5,6 г (0,1 моля) едкого кали и продолжают перемешивание еще 1,5 ч. Реакционную смесь промывают 20 мл воды, экстрагируют трижды эфиром (50×50×50 мл), сушат

над сульфатом магния и разгоняют в вакууме. Выходы и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-химические свойства N-винилпиразолов (V и VI)

Соединение	X	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	% N	
						найдело	выпущено
V	H	80	155/680	1,5150	0,9680	—	—
V	Cl	77	52—53,5	1,5280	1,1526	19,23	19,60
V	Br	85	52—53,3	1,5550	1,4653	14,96	14,97
V	I	80	78—80,2	1,5980	1,7063	11,90	11,96
VI	H	84	158/680	1,5200	0,9900	—	—
VI	Cl	76	62—63,5	1,5320	1,1587	19,22	19,60
VI	Br	77	68—70,2	1,5590	1,4720	14,93	14,97
VI	I	86	88—89,2	1,6000	1,7216	11,93	11,96

Полимеризация. Полимеризацию проводят в толстостенном стеклянном цилиндрическом сосуде с герметичной резиновой пробкой. После дегазации реакционных смесей многократным замораживанием и размораживанием в вакууме 1 мм рт ст реакционный сосуд выдерживают в термостате при 70±0,1°. Через определенные промежутки времени пробы смеси анализируют на содержание остаточных мономеров методом ГЖХ согласно методике [8]. Концентрацию непрореагировавших мономеров определяют измерением площадей пиков на хроматограммах. Полимеры выделяют из растворов в толуоле 2-кратным осаждением в петролейном эфире, сушат при 55°/10 мм.

4-ՀԱԼՈԳԵՆՏԵՂԱԿԱՎԱՍ 1-ՎԻՆԻԼ-3-ՄԵԹԻԼ- եվ 1-ՎԻՆԻԼ-5-ՄԵԹԻԼ- ՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ եվ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Հ. Ս. ԱՔԱՐՅԱՆ, Գ. Ս. ԷԼԻԱԶՅԱՆ, Գ. Վ. ՀՍՐԱՌՅԱՆ, Հ. Ա. ՓԱՆՈՍՅԱՆ,
Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ և Ս. Գ. ՄԱՅՈՅԱՆ

Ուսումնասիրված է 4-հալոգենտեղակալված (քլոր, բրոմ, յոդ)իզոմերային 1-(β-քլորէթիլ)-3-մեթիլ- և 1-(β-քլորէթիլ)-5-մեթիլպիրազոլների դեհիդրոքլորացումը երկֆազ կատալիտիկ համակարգում: Ուսումնասիրված են նաև ստացված մոնոմերների պոլիմերացման օրինաչափությունը և պոլիմերների որոշ հատկությունները:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF 4-HALOGENSUBSTITUTED 1-VINYL-3-METHYL AND 1-VINYL-5-METHYLPYRAZOLES

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

The dehydrochlorination reaction of isomeric 4-halogen-substituted (chlorine, bromine, iodine) 1-(β-chloroethyl)-3-methyl and 1-(β-chloro-

ethyl)-5-methylpyrozoles in two-phase catalytic systems has been studied. Polymerization regularities, as well as certain properties of the obtained monomers have been investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дарбинян Э. Г., Элиазян Г. А., Абрамян Т. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 9, с. 796.
2. Дарбинян Э. Г., Мигарджян Ю. Б., Мацоян С. Г. — Пром. Армении, 1972, № 5, с. 16.
3. Аттарян О. С., Асратян Г. В., Элиазян Г. А., Дарбинян Э. Г. — Арм. хим. ж., 1983, т. 36, № 6, с. 414.
4. Авт. свид. 1135743 (1985) СССР/Дарбинян Э. Г., Аттарян О. С., Элиазян Г. А., Асратян Г. В., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1985, № 3.
5. Bertrand M., Elguero J., Jaculer R., Le Gras J. — С. г., 1966, vol. 262, p. 782.
6. Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 153.
7. Карамзина Л. В., Починок В. Я., Гураш Г. В., Анищенко Г. Н., Муший Р. Я. Серая В. И. — Укр. хим. ж., 1976, т. 42, № 8, с. 850.
8. Макаров К. А., Воробьев Л. Н., Николаев А. Н., Сюда Е. — ВМС, 1968, Б10, № 10, с. 757.

Армянский химический журнал, т. 39, № 8, стр. 516—520, (1986 г.)

УДК 547.333.

СИНТЕЗ ПРОПАРГИЛОВЫХ И БУТИНИЛОВЫХ АМИНОВ РЕАКЦИЕЙ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

К. А. КУРГИНЯН, С. В. АРАКЕЛОВА и А. Е. КАЛАЙДЖЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 13 II 1986

Предложен метод получения пропаргиловых и бутиниловых аминов дегидрогалогенированием соответствующих 2-бром-2-пропениловых и 3-хлор-2-бутениловых аминов водными растворами гидроокиси натрия или калия в условиях межфазного катализа. Исследовано влияние температуры, концентрации основания и катализатора на скорость реакции.

Рис. 3, табл. 3, библиограф. ссылок 16.

Пропаргиловые и бутиниловые амины представляют большой интерес благодаря комплексу химических и физиологических свойств. Они в основном получают реакцией Манниха, аминированием галоид-ацетиленов и дегидрогалогенированием галоидалкениламинов [1]. Последний метод, на наш взгляд, представляет наибольший интерес в связи с доступностью исходных продуктов. Этому методу посвящен ряд интересных работ.

Так, Полардом и Парсцелем дегидробромированием диалкил-2-бромаллиламинов амидом натрия в жидком аммиаке [2] или в минеральном масле [3] были получены диалкилпропаргиламины.

