

and 3-phenoxy-1,2-epoxypropane corresponding N-aminoalkanois have been obtained. β -Adrenoblocking and antiarrhythmic properties of the obtained compounds have been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С., Маркарян К. Ж. — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 7, с. 591.
2. Айрапетян Г. К., Аветисян А. С., Маркарян Э. А., Алексанян Р. А., Погосян А. В., Авакян О. М. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 8, с. 533.
3. Бархударян М. Р., Вартанян А. А., Норавян О. С., Авакян О. М. — Арм. хим. ж. 1984, т. 37, № 10, с. 703.
4. Авакян О. М., Норавян А. С. — Биол. ж. Арм., 1976, т. 29, № 1, с. 41.
5. Норавян О. С., Авакян О. М. — Ж. эксп. и клин. мед., 1976, т. 16, № 3, с. 8.
6. Берн Г. — Функции химических передатчиков вегетативной нервной системы. М., ИЛ, 1961, с. 45.
7. Маркарян Э. А., Арустамян Ж. С., Василян С. С. — ХГС, 1973, № 5, с. 679.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 44—48 (1987 гг.)

УДК 547.88+547.372

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕКСААЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА

Л. Л. НИКОГОСЯН, А. А. ПОГОСЯН, В. А. ОВАСАПЯН,
А. А. МАТНИШЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН
Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА». Ереван

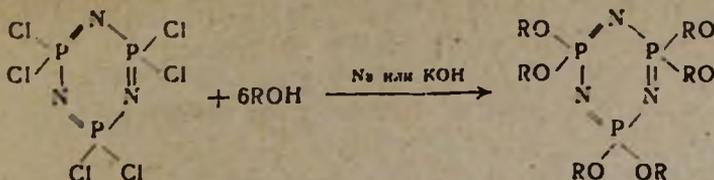
Поступило 14 I 1986

Синтезирован ряд новых мономеров—алкинилоксипроизводных циклотрифосфазена и исследована их термическая полимеризация. Показано, что процесс осуществляется за счет ацетиленовых групп.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

Полноорганофосфазены обладают высокой термо- и огнестойкостью. Известно, что органоциклофосфазены, содержащие алкоксильные группы, не способны к термической и каталитической полимеризации из-за процессов деструкции или изменения циклов [1]. Представлялось интересным синтезировать алкоксильные производные циклотрифосфазена с β, γ -тройной связью в алкоксильной группе. Можно было полагать, что полимеризация таких соединений легко произойдет в сравнительно мягких условиях полимеризации ацетиленовых эфиров, приводя к образованию огне- и термостойких полимеров.

Синтез ацетиленовых эфиров осуществлен нами взаимодействием гексахлорциклофосфазена с соответствующими ацетиленовыми спиртами в присутствии щелочных агентов.



Проведенные исследования показали, что гексахлорциклотрифосфазен легко реагирует с 6-кратным мольным количеством бутин-2-илового спирта (с 20% избытком) в ТГФ с образованием продукта замещения шести атомов хлора с высокими выходами и чистотой.

Аналогичные результаты были получены при переходе к 3-фенилпропин-2-иловому спирту.

Для бутин-2-илового и 3-фенилпропин-2-илового спиртов было изучено влияние природы растворителя и щелочного агента на ход реакции нуклеофильного замещения. Как видно из таблицы, из примененных растворителей наилучшие выходы получаются в ТГФ и диоксане. Переход к диэтиловому эфиру приводит к уменьшению как выходов, так и чистоты полученных продуктов. Сказанное в еще большей степени относится к бензолу. Замена металлического натрия едким кали также сопровождается понижением выходов и чистоты.

Продукт взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена с пропаргиловым спиртом с выходом 62% был получен в бензоле в присутствии КОН. Сравнительно низкий выход объясняется экзотермической полимеризацией пропаргилового спирта [2] и смолообразованием.

Очистку жидких продуктов проводили при помощи колоночной хроматографии на окиси алюминия.

Таблица

Условия синтеза в присутствии металлического натрия соединений общей формулы $\text{N}_2\text{P}_3(\text{OR})_6$

R	Условия синтеза			Выход, %	Содержание хлора, %
	растворитель	T, °C	время, ч		
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	Бензол*	65—70	12	62,3	0,7
	ТГФ	30—35	4	85,5	—
	1,4-Диоксан	30—35	4	82,8	—
	Диэтиловый эфир	30—32	4	80,5	0,5
	Бензол	30—35	6	78,3	1,5
$\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	Бензол*	65—70	12	73,0	1,8
	ТГФ	30—35	4	97,8	—
	1,4-Диоксан	30—35	4	96,5	—
	Диэтиловый эфир	30—32	4	86,1	0,2
	Бензол	30—35	6	85,0	1,0
	Бензол*	65—70	12	80,3	1,5

* Щелочный реагент КОН.

Чистота полученных соединений установлена на основании данных ТСХ, а строение—данных ИК и ПМР спектроскопии.

Оказалось, что полученные мономеры полимеризуются уже начиная с температуры 100°, при 100—150° скорости контролируемы, выше 150° имеет место тепловой взрыв.

Активность полученных мономеров к термической полимеризации в зависимости от заместителей у ацетиленовой группы падает в ряду H_3C , C_6H_5 .

В ИК спектрах полученных полимеров не наблюдается полосы ацетиленовых связей и появляются полосы в области 1600 см^{-1} , соответствующие полисопряжению, что наряду с данными ЭПР (10^{17} — 10^{18} спин/г) подтверждает образование полиеновой структуры.

Полученные полимеры отличаются высокой термостойкостью. Начало термораспада и термостойкость полученных полимеров зависят от заместителей в пропинильной группе. Если для C_6H_5 термораспад начинается при 360°, а потеря веса при 500° составляет 18%, то для CH_3 эти величины соответствуют 400° и 10%, а для H —420° и 5%.

Экспериментальная часть

ИК спектры образцов сняты в виде суспензии в вазелиновом масле или пленок на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 400 — 3700 см^{-1} , ПМР спектры—на приборе «Perkin-Elmer» с рабочей частотой 60 МГц, в CCl_4 и CHCl_3 , ЭПР спектры—на приборе Е-3 «Вариан», дифференциальный термический анализ проведен на дериватографе «Паулик, Паулик и Эрдей», ТСХ—на пластинках «Silufol-UV 254» в системе растворителей бензол—ацетон (30:1), проявитель—йод.

Гексахлорциклотрифосфазен [3], бутин-2-ол [4] 3-фенилпропин-2-ол [5] получены известными методами.

Гекса(пропин-2-илокси)циклотрифосфазен. В колбу, снабженную мешалкой, термометром и насадкой Дина-Старка, поместили 3,92 г (0,07 моля) пропаргилового спирта, 5,04 г (0,09 моля) едкого кали и 60 мл бензола. Смесь в атмосфере азота кипятили до полного удаления воды. Затем при перемешивании прикапывали раствор 3,48 г (0,01 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 15 мл сухого бензола. После добавления всего количества раствора реакционную смесь продолжали перемешивать 12 ч при 65—70°. Охлаждали, отфильтровывали и растворитель отгоняли в вакууме. Остаток в перегонной колбе растворяли в ацетоне и высаживали водой (на 1 г вещества—2 мл ацетона и 20 мл воды). Полученную желтую маслянистую жидкость очищали на колонке с окисью алюминия, элюируя смесью бензол-ацетон в соотношении 30:1 (по объему). Качество разделения контролировали при помощи ТСХ. Выход продукта 2,9 г (62%). Найдено %: С 46,7; Н 3,8; N 9,21; P 19,7. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{P}_3\text{O}_6$. Вычислено %: С 46,45; Н 3,87; N 9,03; P 19,97. ИК спектр, ν , см^{-1} : 3300 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 1240 ($\text{P}=\text{NP}$), 1160 (POC). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,4—3,7 м (H , $\equiv\text{CH}$), 4,5—4,8 м (2H , CH_2).

Гекса(бутин-2-илокси)циклотрифосфазен. а) К раствору 11,2 г (0,16 моля) бутин-2-ола в 80 мл сухого ТГФ добавляли 3,45 г (0,15 мо-

ля) натрия так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 35° и при этой температуре в атмосфере сухого азота продолжали перемешивание до полного реагирования натрия. К образовавшемуся натриевому производному прикапывали раствор 6,96 г (0,02 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 25 мл сухого ТГФ. Реакционную смесь перемешивали 4 ч при 30—35°. Отфильтровывали и растворитель отгоняли в вакууме водоструйного насоса. Остаток растворяли в ацетоне, осаждали водой и перекристаллизовали из этанола. Получили 9,4 г (85%) кристаллического продукта с т. пл. 59—60°. Найдено %: С 52,53; Н 5,62; N 7,66; P 16,75, $C_{24}H_{30}N_3P_3O_6$. Вычислено %: С 52,46; Н 5,50; N 7,76; P 16,91. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2250 ($C\equiv C$), 1240 ($P=NP$), 1160 (РОС), ПМР спектр, δ , м. δ .: 1,85 м (3Н, CH_3), 4,3 — 4,7 м (2Н, CH_2).

б) Синтез проводили аналогично гекса (пропин-2-илокси)циклотрифосфазену. Из 4,9 г (0,07 моля) бутинон-2-ола, 5,04 г (0,09 моля) едкого кали и 3,48 г (0,01 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 60 мл бензола получили 4 г (73%) гекса (бутин-2-илокси)циклотрифосфазена с т. пл. 58—59° (из этанола). Найдено %: N 7,83; P 17,21.

Гекса(3-фенилпропин-2-илокси)циклотрифосфазен. а) Из 67,5 г (0,5 моля) 3-фенилпропин-2-ола, 10,58 г (0,46 моля) натрия и 20,88 г (0,06 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 250 мл сухого 1,4-диоксана аналогично вышеописанному получили неперегоняемую маслянистую жидкость, которую промывали водой затем смесью эфир-этанол и высушивали в вакууме водоструйного насоса. Выход продукта 54,1 г (98%). Найдено %: С 70,04; Н 4,7; N 4,33; P 10,3. $C_{54}H_{42}N_3P_3O_6$. Вычислено %: С 70,36; Н 4,59; N 4,56; P 10,07. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2255 ($C\equiv C$), 1245 ($P=NP$), 1170 (РОС). ПМР спектр, δ , м. δ .: 4,7—5,1 м (2Н, CH_2), 7,1—7,6 (5Н, C_6H_5).

б) Из 9,24 г (0,07 моля) 3-фенилпропин-2-ола, 5,04 г (0,09 моля) едкого кали и 3,48 г (0,01 моля) гексахлорциклотрифосфазена в 60 мл бензола получили 14,8 г (80%) продукта. Найдено %: N 4,82; P 10,39.

Полимеризацию гексаалкинилоксициклотрифосфазенов в массе проводили в ампулах. После введения мономера ампулу перед запаиванием продували аргоном и вакуумировали. Запаиваемые ампулы термостатировали при 100, 130 и 150° в течение 20 ч. Образовавшиеся полимеры промывали ацетоном и сушили в вакууме (10—20 мм рт ст.) до постоянного веса. Полученные полимеры не растворяются в органических растворителях.

ՅԻՎԼՈՏՐԻՖՈՍՖԱԶՆԻ ՀԵՔՍԱՅԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ԱՄԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

1. Լ. ԵՒՈՂՈՍՅԱՆ, Ա. Ա. ԳՈՂՈՍՅԱՆ, Վ. Ա. ՀՈՎԱՍԱՓՅԱՆ,
2. Ա. ՄԱՏԵՒՇՅԱՆ Ե Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Սինթեզված են նոր մոնոմերներ՝ ցիկլոտրիֆոսֆազենի ալկինիլօքսի ածանցյալներ, և հետազոտված է նրանց շերմային պոլիմերացումը: Ցույց է տրված, որ պրոցեսն ընթանում է ացետիլենային խմբերի հաշվին:

SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF CYCLOTRIPHOSPHAZENE HEXAACETYLENIC DERIVATIVES

L. L. NIKOGHOSSIAN, A. A. POGHOSSIAN, V. A. HOVASSAPIAN,
H. A. MATNISHIAN and M. H. INJIKIAN

New monomers of the series of cyclotriphosphazene alkyl derivatives have been synthesized and their thermal polymerization studied. It has been shown that the process is realized on account of the acetylenic groups.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Оллок Г. — Фосфоразотистые соединения. М., Мир, 1976, с. 381.
2. Матнишян А. А., Григорян С. Г., Мкртчян А. А. — Арм. хим. ж., 1981, т. 24, с. 584.
3. Оллок Г. — Фосфоразотистые соединения. М., Мир, 1976, с. 152.
4. Мкртчян Г. М. — Изв. АН АрмССР, 1947, № 4, стр. 79.
5. Григорян С. Г., Аветисян К. Г., Мардоян М. К., Матнишян А. А. — Реактивы и особо чистые вещества, 1982, вып. 1, стр. 30.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 48—54 (1987 г.)

УДК 547.772+541.64

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 4-ВИНИЛПИРАЗОЛОВ

В. В. ЦЕРУНЯН, Г. В. АСРАТЯН, М. С. МАЦОЯН и Э. Г. ДАРБИНЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 VII 1985

Ацилированием 1,3,5-замещенных пиразолов уксусным ангидридом и последующим восстановлением 4-ацетилпиразолов боргидридом натрия в водной или спиртовой среде получены 4-(α -оксиэтил)пиразолы. Последние необычайно легко в процессе перегонки отщелачивают воду с образованием 4-винилпиразолов. Исследована кинетика полимеризации изомерных 1,3-диметил-4-винил- и 1,5-диметил-4-винилпиразолов и показано, что они проявляют практически одинаковую реакционную способность.

Рис. 5, табл. 1, библиограф. ссылки 6.

В то время, как 1-винилпиразолы и полимеры на их основе доступны и хорошо изучены [1], в литературе описан лишь один представитель 4-винилпиразолов, а именно, 1-фенил-4-винилпиразол [2]. Данные о полимеризации последнего отсутствуют.

Целью настоящей работы являются разработка общего метода синтеза и исследование радикальной полимеризации замещенных 4-винилпиразолов. Последние получены по схеме: