

# 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

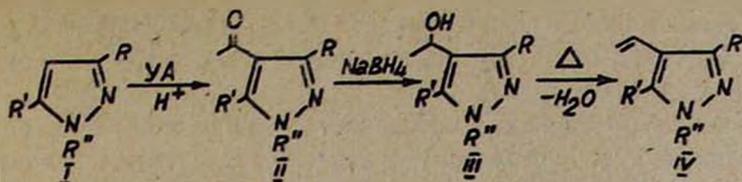
Поступило 29 VII 1985

Ацилированием 1,3,5-замещенных пиразолов уксусным ангидридом и последующим восстановлением 4-ацетилпиразолов боргидридом натрия в водной или спиртовой среде получены 4-( $\alpha$ -оксиэтил)пиразолы. Последние необычайно легко в процессе перегонки отщелляют 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:



- а.  $R' = H, R = R'' = CH_3$ ; б.  $R = H, R' = R'' = CH_3$ ; в.  $R' = H, R = CH_3, R'' = CH_2CH=CH_2$ ;  
 г.  $R = CH_3, R' = H$  и  $R = H, R' = CH_3, R'' = CH_2C_6H_5$ ;  
 д.  $R = CH_3, R' = H$  и  $R = H, R' = CH_3, R'' = C_{10}H_{21}$ .

Ключевыми соединениями для синтеза были выбраны технически доступные 1-алкил-3(5)-метилпиразолы I [3]. Ацилированием в 4 положении ядра либо индивидуальных соединений Ia-в, либо смеси изомеров I г, д уксусным ангидридом были получены ацилпиразолы II. Найдено, что несмотря на наличие в Iv, г и других центров (аллильная и бензильная группы), подверженных атаке электрофила, удается выделить продукты ацилирования лишь в пиразольное ядро. Восстановлением боргидридом натрия в водной или спиртовой среде ацилпиразолы легко превращаются в спирты III, которые в процессе перегонки в вакууме (10—12 мм рт ст) элиминируют воду с образованием 4-винилпиразолов IV [4]. Необычно легкую дегидратацию  $\alpha$ -оксиэтилпиразолов, замеченную и ранее [2], в отличие от жестких условий кислотнокатализируемой дегидратации бензольных аналогов [5], по всей видимости, можно объяснить р-П сопряжением гетероатома с двойной связью, приводящим к гетеролизу связи C-OH в довольно мягких условиях (150—160°) по схеме:



Несмотря на легкость дегидратации пиразольные спирты IIIа, б удалось выделить и охарактеризовать перегонкой в более мягких условиях (120—140°/1 мм).

4-Винилпиразолы представляют собой бесцветные, легко полимеризующиеся подвижные жидкости, физико-химические свойства которых приведены в табл. 1.

Строение соединений IVа-д подтверждено методами ИК и ПМР спектроскопии. Так, в ИК спектрах 4-винилпиразолов имеются интенсивные полосы поглощения при 960, 1650, 3100  $см^{-1}$ , соответствующие колебаниям винильной группы, поглощение в области 1550  $см^{-1}$ , характерное для пиразольного кольца 1,3-диметил-4-винилпиразола, смещается до 1540  $см^{-1}$  для 1,5-диметил-4-винилпиразола.

В ПМР спектрах соединений IVа, б кольцевой протон проявляется узким синглетом при 7,26 и 7,47 м. д., соответственно. Сигналы про-

тонов винильной группы  $\begin{matrix} H_A \\ H_B \end{matrix} = \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} H_X$  имеют спектральную картину,

характерную для спиновой системы типа АВХ с химическими сдвигами 4,97 (Н<sub>А</sub>), 5,27 (Н<sub>В</sub>), 6,42 (Н<sub>Х</sub>) для IVа и 5,01 (Н<sub>А</sub>), 5,37 (Н<sub>В</sub>), 6,42 м.с. (Н<sub>Х</sub>) для IVб с константами  $J_{АХ} = 17,9$ ,  $J_{ВХ} = 11,3$  и  $J_{АВ} = 2,1$  Гц.

Для оценки реакционной способности 4-винилпиразолов, на примере изомерных IVа, б исследована кинетика гомогенной полимеризации в массе и растворе бензола в присутствии ДАК. Кинетические кривые (рис. 1 и 2) полимеризации как в массе, так и в растворе указывают на отсутствие индукционного периода, в то же время полимеризация в массе протекает с аутоускорением (гель-эффект), полностью исчезающим при полимеризации в растворе (рис. 3). На рис. 4 представлена зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономеров  $[M]_0$ , а на рис. 5—от концентрации инициатора  $[J]_0$  в логарифмических координатах, из которых определены порядки реакции по  $[M]$  и  $[J]$ . Общая скорость полимеризации обоих мономеров описывается уравнением  $W = K \cdot [J]^{0,46} \cdot [M]^{1,3}$ , что соответствует закономерностям радикальной полимеризации виниловых мономеров в растворе с бимолекулярным обрывом растущих цепей. Отклонение порядка реакции по мономеру до 1,3 говорит о наличии взаимодействия с растворителем.

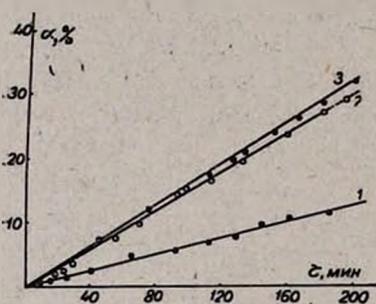


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации, полученные dilatометрически: 1—IVа, в бензоле,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л, 2—IVа, в массе, 3—IVб, в массе,  $[I]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.  $T = 60^\circ$ .

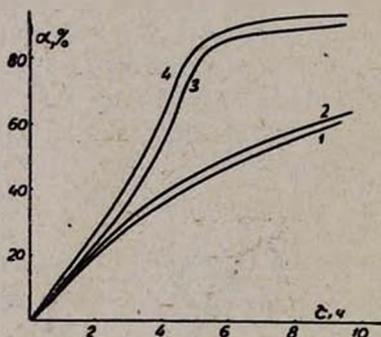


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации, полученные калориметрическим методом: 1—IVа, 2—IVа в бензоле,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л, 3—IVа, 4—IVб в массе,  $[I]_0 = 2,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.  $T = 60^\circ$ .

Таким образом, кинетические данные показывают, что изомерные 4-винилпиразолы IVа и б, в отличие от изомерных 1-винилпиразолов [6], проявляют практически одинаковую реакционную способность. Об этом говорят также тепловые эффекты полимеризации, равные  $19,0 \pm \pm 2$  и  $19,0 \pm \pm 3$  ккал/моль.

Полимеризация бифункционального мономера 1-аллил-3-метил-4-винилпиразола (IVв) как в массе, так и в растворе (бензол, ДМФА) протекает с образованием «сшитых» нерастворимых полимеров.

Поли-IV а и б представляют собой белые порошки, растворимые в ароматических углеводородах, ацетоне, спиртах, но не растворимые в углеводородах и воде. Температуры размягчения их лежат в пределах

205—215° (IVa) и 220—230° (IVб), а начала тепловых потерь, найденные из термогравиметрических исследований, 345 и 340°. Значения характеристических вязкостей 0,65 и 0,52 дЛ/г говорят о довольно высоких молекулярных массах полимеров.

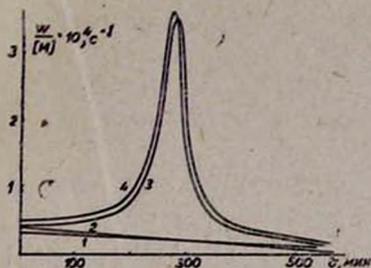


Рис. 3. Зависимость удельной скорости полимеризации от времени: 1—IVa, 2—IVб, в бензоле,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л, 3—IVa, 4—IVб в массе.  $[I]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.  $T = 60^\circ$ .

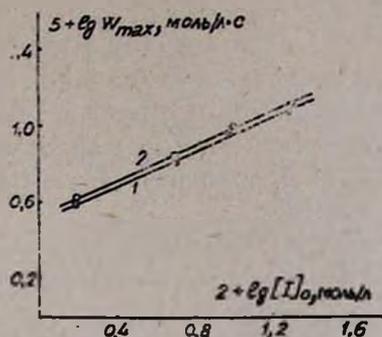


Рис. 4. Зависимость  $\lg W_{\max}$  от  $\lg [I]_0$ ; 1—IVб, 2—IVa,  $[I]_0 = 1,0 \cdot 10^{-1}$  моль/л.

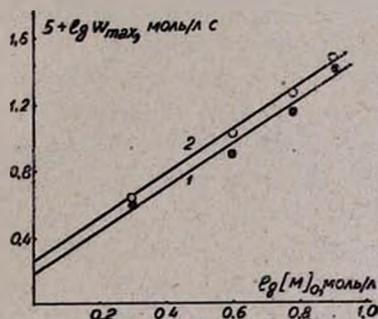


Рис. 5. Зависимость  $\lg W_{\max}$  от  $\lg [I]_0$  при полимеризации в бензоле: 1—IVa, 2—IVб,  $[M]_0 = 4,0$  моль/л.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц в  $CCl_4$ , внутренний стандарт ТМС. ГЖХ проводили на приборе ЛХМ-8МД, колонка 1,5м×3 мм, заполненная инертном AW-HMDS (0,20—0,25 мм), пропитанным 10% карбовакса 20М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе фирмы «МОМ», системы «Паулик-Паулик-Эрдей» на воздухе, навеска полимеров 50—70 мг. Характеристические вязкости определены в растворе ацетона при  $20 \pm 0,05^\circ$  в вискозиметре Уббелодде. Мономеры сушили над натрием и дважды перегнали в вакууме. ДАК дважды перекристаллизовывали из метанола.

Соединения II а и б получены по [6], IIв-д синтезированы впервые: IIв, выход 62%, т. кип.  $95^\circ/1$  мм,  $n_D^{20}$  1,5197,  $d_4^{20}$  1,0212. Най-

дено %: N 17,15.  $C_8H_{12}N_2O$ . Вычислено %: N 17,07; Пг, выход 65<sup>4</sup>/<sub>100</sub>.  
 т. кип. 144—146°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5708. Найдено %: N 12,91.  $C_{12}H_{14}N_2O$ .  
 Вычислено %: N 13,08; Пд, выход 59<sup>0</sup>/<sub>100</sub>. т. кип. 149—152°/1 мм,  $n_D^{20}$   
 1,4896,  $d_4^{20}$  0,9485. Найдено %: N 10,21.  $C_{16}H_{22}N_2O$ . Вычислено %:  
 N 10,60.

*Общее описание синтеза 4-винилпиразолов.*

1. *Получение соединений IVа-в.* К раствору 0,1 моля ацетилпиразолов IIа-в в 20 мл воды при перемешивании и комнатной температуре (20°) в течение 15 мин прибавляют раствор 0,03 моля боргидрида натрия (БГН) в 40 мл воды, к которому добавлена капля конц. раствора едкого натра.

После этого смесь нагревают при 30—35° 3 ч. К охлажденной реакционной смеси прибавляют 5 мл 10 н раствора хлористого водорода, подщелачивают водным раствором поташа (рН 8—9). Полученный раствор экстрагируют хлороформом или хлористым метиленом и сушат безводным сульфатом магния. После удаления растворителя остаток перегоняют в вакууме водоструйного насоса (12 мм рт ст) и при температуре внешнего подогрева 150—160°. К дистилляту прибавляют эфир, сушат над сульфатом магния. Эфир удаляют, остаток разгоняют в вакууме. Физико-химические свойства 4-винилпиразолов IVа-в приведены в таблице.

Таблица

Соединение	Выход, %	Т. кип., °С/1 мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Найдено, %			Вычислено, %		
					С	Н	N	С	Н	N
IVа	80	42—43	1,5202	0,9771	68,70	8,45	22,75	68,81	8,25	22,93
IVб	75	49—51	1,5288	0,9925	68,61	8,60	22,68	68,81	8,25	22,93
IVв	74	56—58	1,5231	0,9699	71,94	8,12	19,65	71,93	8,16	18,19
IVг	65	112—113	1,5720	1,0273	78,50	7,42	14,38	78,78	7,08	14,14
IVд	62	122—125	1,4880	0,9001	77,11	11,50	11,51	77,41	11,29	11,29

\* Соотношение 1-бензил-3-метил- : 1-бензил-5-метилпиразолов 55 : 45.

\*\* Соотношение 1-децил-3-метил- : 1-децил-5-метилпиразолов 60 : 40.

2. *Получение соединений IV г, д.* К раствору 0,1 моля ацетилпиразолов IIг, д в 50 мл метилового спирта при комнатной температуре и перемешивании в течение 15 мин прибавляют раствор 0,04 моля БГН в 50 мл метилового спирта, к которому добавлена капля конц. раствора едкого натра. Затем смесь перемешивают при 60—65° 2—3 ч. Метанол удаляют в слабом вакууме, остаток экстрагируют эфиром, сушат и после удаления растворителя дегидратируют как описано выше. Физико-химические свойства IV в, г приведены в таблице.

Перегонкой спиртов, полученных восстановлением IIа, б в вакууме масляного насоса, получены и охарактеризованы соединения IIIа, б: IIIа, выход 75<sup>0</sup>/<sub>100</sub>, т. кип. 106°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5047,  $d_4^{20}$  1,0753.

Найдено %: N 20,13.  $C_7H_{12}N_2O$ . Вычислено %: N 20,00. Спектр ПМР,  $\delta$ , м.  $\theta$ .: 1,30 д (3H,  $CHCH_3$ ,  $J=6,5$  Гц), 2,09 с (3H,  $CCH_3$ ), 3,50 с (3H,  $NCH_3$ ), 4,49 кв (1H,  $CHCH_2$ ,  $J=6,5$  Гц), 4,90 ш (1H, OH), 7,12 с (1H, =CH). IIIб, выход 73%, т. кип. 117°/1 мм,  $n_D^{20}$  1,5095,  $d_4^{20}$  1,0802. Найдено %: N 19,50.  $C_7H_{12}N_2O$ . Вычислено %: N 20,00. Спектр ПМР.  $\delta$ , м.  $\theta$ .: 1,33 д (3H,  $CHCH_3$ ,  $J=5,7$  Гц), 2,05 с (3H,  $CCH_3$ ), 3,58 с (3H,  $NCH_3$ ), 4,62 кв (1H,  $CHCH_2$ ,  $J=6,7$  Гц), 7,13 с (1H, =CH).

**Полимеризация.** Исследование кинетики полимеризации проводили с помощью методов дилатометрии, калориметрии и гравиметрии. Дозировку мономеров в ампулы проводили в атмосфере сухого аргона. Реакционную смесь дегазировали в вакууме.

Полимеры выделяли осаждением петролейным эфиром из растворов в ацетоне. Калориметрические измерения проводили на дифференциальном автоматическом калориметре ДАК-1-А. Воспроизводимость кинетических данных, полученных дилатометрическим и калориметрическим методами, в пределах 10%.

### ՏՆՂԱԿԱԼՎԱԾ 4-ՎԻՆԻԼՊԻՐԱԶՈԼՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՈՒՄԸ

Վ. Վ. ԾԵՐՈՒՆՅԱՆ, Գ. Վ. ՀԱՍՐԱՌՅԱՆ, Մ. Ս. ՄԱՏՈՅԱՆ և Է. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ

1, 3, 5-Տեղակալված պիրազոլների քացախանհիդրոլ ացիլացմամբ և հետագա վերականգմամբ շրային կամ սպիրտային միջավայրում ստացված են 4-( $\alpha$ -օքսիէթիլ)պիրազոլներ, որոնք թորման պրոցեսում հեշտությամբ դեհիդրատացվում են 4-վինիլպիրազոլների առաջացմամբ: Հետադոտված է իզոմերային 1,3-դիմեթիլ-4-վինիլ- և 1,5-դիմեթիլ-4-վինիլպիրազոլների պոլիմերացման կինետիկան և ցույց է տրված, որ նրանք օժտված են միևնույն ակտիվությամբ:

### THE SYNTHESIS AND POLYMERIZATION OF SUBSTITUTED 4-VINYLPYRAZOLES

V. V. TSERUNIAN, G. V. HASRATIAN, M. S. MATSOYAN  
and E. G. DARBINIAN

4-( $\alpha$ -Oxyethyl)pyrazoles have been obtained by acylation 1,3,5-substituted pyrazoles via treating with acetic anhydride and subsequent reduction with sodium borohydride in aqueous as well as alcohol media. The products have been found to dehydrate easily during distillation by 4-vinylpyrazoles forming.

By kinetics study almost equal activity of 1,3-dimethyl-4-vinyl- and 1,5-dimethyl-4-vinylpyrazoles in polymerization reaction have been established.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дарбинян Э. Г., Мацоян С. Г. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 3, с. 164.
2. Грандберг И. И., Шарова Г. И. — ХГС, 1968, с. 325.
3. Авт. свид. № 996414 (1981) СССР /Дарбинян Э. Г., Торосян Г. О., Церунян В. В., Бабаян А. Т., Мацоян С. Г. — Бюлл. изобр. 1983, № 6.

4. Авт. свид. № 1068431 (1982), СССР/Дарбинян Э. Г. Церунян В. В., Асратян Г. В., Серая В. И., Мацоян С. Г.—Бюлл. изобр. 1984, № 3.  
 5. Колесников Г. С.—Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М., АН СССР, 1960, с. 5.  
 6. Мальцева С. П., Бородулина Э. А., Степанов Б. И.—ЖОрХ, 1973, т. 9, с. 815.

Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 54—58 (1987 г.)

УДК 547.818:547.892

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-ТИА-7,11-ДИАЗОСПИРО- [5,6] ДОДЕКАНОВ

Р. А. КУРОЯН, В. В. САРКИСЯН и С. А. ВАРТАНЯН

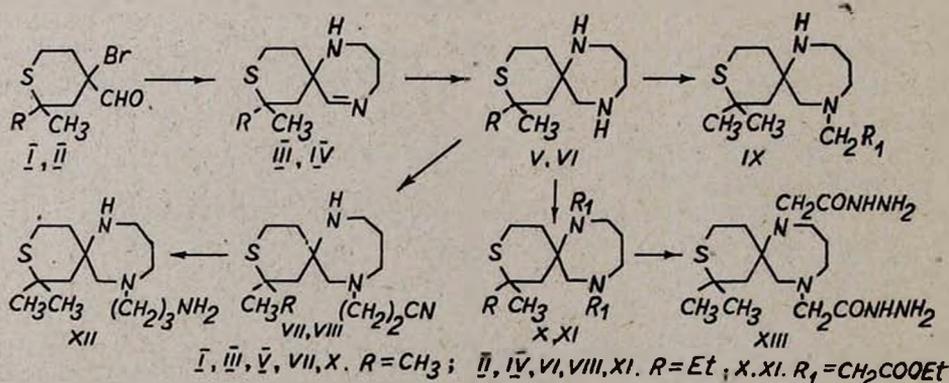
Институт тонкой органической химии им. А. Л. Мнджояна  
 АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 VI 1985

На основе 4-бромтетрагидропиран-4-карбальдегидов разработан общий метод синтеза спиротетрагидропиранопергидродиазепинов. В условиях реакции Михаэля алкилируется акрилонитрилом и акриловым эфиром только атом азота, находящийся в  $\beta$ -положении к спиросвязанному атому углерода. При алкилировании этиловым эфиром бромуксусной кислоты получают диязамещенные производные, одно из которых превращено в дигидразид.

Библ. ссылок 3.

В последние годы интерес к методам синтеза спирогетероциклических соединений и исследованию их биологических свойств возрастает. Недавно нами были разработаны общие методы синтеза спиротетрагидропиранопиперидинов [1] и спиротетрагидропиранопергидродиазепинов [2]. В настоящем сообщении приводится метод синтеза новой спиробигетероциклической системы, в которой спиросвязаны тетрагидропирановый и пергидродиазепиновый циклы. Синтез осуществлен по следующей схеме:



Галогенальдегиды I, II [3] при взаимодействии с 1,3-диаминопропаном образуют спироимины III, IV, восстановлением которых алюмогидридом лития (АГЛ) получены спироамины V, VI.