

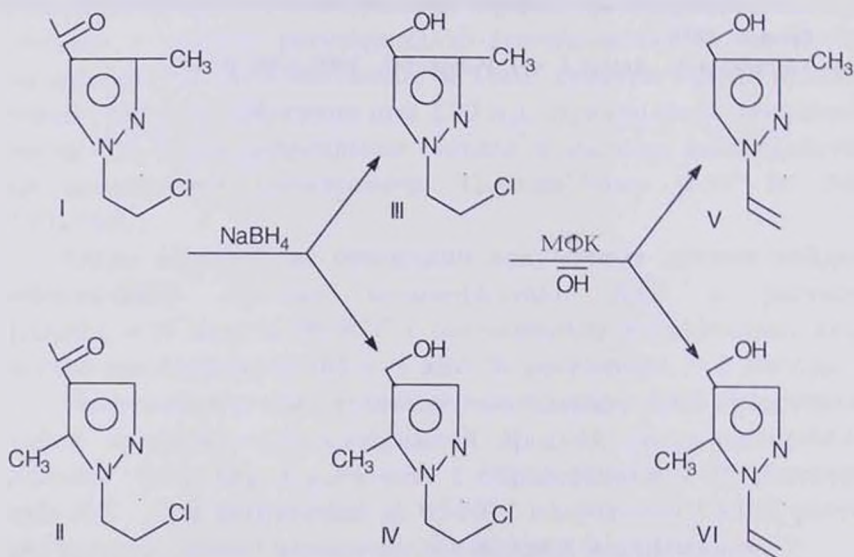
СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛ-3-МЕТИЛ-
И 1-ВИНИЛ-5-МЕТИЛ-4-ОКСИМЕТИЛПИРАЗОЛОВ

О. С. АТТАРЯН, Г. А. ЭЛИАЗЯН, Д. Г. ПЕТРОСЯН,
Ф. С. КИНОЯН и С. Г. МАЦОЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 XI 1995

В продолжение исследований в области синтеза винилпирозолов и их полимеров нами предложен метод получения 1-винил-3-метил- и 1-винил-5-метил-4-оксиметилпиразолов (V и VI) из соответствующих N-β-хлорэтилпиразолов, которые в свою очередь синтезированы восстановлением формилпиразолов по схеме:



Исходные формилпиразолы I и II получены нами из технически доступных I-(β -хлорэтил) пиразолов по реакции Вильсмайера-Хаака [1]. Реакция восстановления альдегидов боргидридом натрия протекает с довольно высоким выходом (75-80%).

Дегидрохлорирование изомерных спиртов III и IV осуществляли в условиях межфазного катализа при 70°C в системе водная щелочь — органический растворитель — катализатор. Роль органической фазы выполнял бензол, катализатором являлся триэтилбензиламмонийхлорид (ТЭБАХ). Дегидрохлорирование протекает с высокими выходами (75-80%) и заканчивается через 15-20 мин.

Строение полученных винилазолов подтверждено данными ИК спектроскопии, а отнесение изомеров сделано на основании данных спектров ЯМР- ^1H .

В ИК спектрах соединений V и VI обнаружены полосы поглощений, характерные для валентных колебаний первичных спиртов в интервале 3200-3500 см^{-1} , для деформационных колебаний — при 1015-1020 см^{-1} .

Поскольку ИК спектроскопия является одним из чувствительных методов исследования водородных связей, для выявления характера ассоциации в соединениях V и VI было проведено ИК спектральное исследование их образцов при различных концентрациях 0,5-0,05 моль/л в растворе четыреххлористого углерода. Сравнение спектров образцов показывает, что в разбавленных растворах появляются узкие полосы при 3615 см^{-1} для V и 3612 см^{-1} для VI, принадлежащие свободной ОН-группе, а в концентрированных растворах ($c_{\text{хд}} = \text{const}$) наблюдается определенная разница (приблизительно в два раза) в интенсивности валентных колебаний связанной гидроксильной группы. Таким образом, разница в интенсивностях поглощения связанной ОН-группы изомеров указывает на преобладание энергии водородной связи для VI изомера. ИК спектры ОН-группы образцов изомеров V и VI приведены в табл.1.

При полимеризации обоих изомеров в массе получают сшитые полимеры, не растворимые в органических растворителях. Поэтому исследование полимеризации V и VI изомеров проводили в растворе ДМФА при 70°C в присутствии радикального инициатора полимеризации — динитрила азоизомасляной кислоты.

**ИК спектры (ОН-группы) образцов изомеров V и VI
в растворах CCl₄ при различных концентрациях**

Изомеры	ИК поглощение, см ⁻¹	
	конц. образцов 0,5 моль/л	конц. образцов 0,05 моль/л
V	3200-3430 1000-1050	3350-3400, 3615 1030
VI	3250-3470 1000-1040	3320-3380, 3612 1020

Как и следовало ожидать, изомер VI проявляет повышенную активность, которая связана с выявлением положения метильного заместителя в изомерах на поляризацию винильной группы [1,2]. В то же время межмолекулярная водородная связь не влияет на скорость полимеризации, свидетельством чего является сравнение полученных результатов полимеризации с результатами работы [1].

Полимеры V и VI представляют собой белые порошкообразные вещества, растворимые в воде и апротонных диполярных растворителях (ДМСО, ДМФА). Полимер VI при хранении сшивается (табл.2).

Таблица 2

**Условия полимеризации и характеристические вязкости
поли-V, VI, полученных в ДМФА, [M]=1 моль/л,
[J]=0,001 моль/л, T=70°C**

Мономер	Продолжительность полим., мин	Выход полимера, %	Т. разм., °C	[η], при 20°C, дл/г	
				ДМФА	ДМСО
V	15	3,5	330	0,31	0,4
	30	30			
	50	51			
	75	66			
VI	15	15	375	0,30	0,35
	30	42			
	50	63			
	75	80			

Термогравиметрический анализ образцов (ТГА) поли-V, VI показал, что полимеры довольно термостойки, поли-VI более

термостоек (потеря массы 15% у поли-V имеет место при 400°C, а у поли-VI — при 475°C).

Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на спектрометре "Perkin-Elmer R-12B" с частотой 60 МГц в CD₃OD, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры мономеров сняты на спектрометре "Specord" в тонком слое полимерных образцов в виде прессованных таблеток с бромистым калием. ГЖХ анализ проводили на приборе "ЛХМ-8МД", колонка 1,5 м × 3 мм, заполненная инертном AW-HMDS (0,20-0,25 мм), пропитанным 10% карбоваксом 20 М. Скорость газа-носителя (гелий) 50 мл/мин.

ТГА полимерных образцов на воздухе осуществляли на дериватографе фирмы "МОН" (Венгрия) системы "Паулик-Паулик-Эрдей" при скорости нагрева 5°C/мин в интервале 20-500°C, навеска полимерных образцов составляла около 50 мг.

Соединения I и II получены по методике, описанной в [1,3].

1-(β-Хлорэтил)-3-метил-4-оксиметилпиразол (III). К охлажденному ледяной водой раствору 17,3 г (0,1 моля) 1-(β-хлорэтил)-3-метил-4-формилпиразола в 100 мл метанола в течение 0,5 ч осторожно прибавляли порциями 1,89 г (0,5 моля) боргидрида натрия так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 10°C. Смесь перемешивали при охлаждении ледяной водой в течение 0,5 ч затем при комнатной температуре 2 ч. После отгонки метанола под вакуумом образовавшийся комплекс разрушали концентрированным раствором едкого натра, экстрагировали хлороформом, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме. Получено 12,8 г (74%) соединения III с т. кип. 128-130°C/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5310, которое при стоянии кристаллизуется, т. пл. 40-41°C. Найдено, %: N 16,00. C₇H₁₁ON₂Cl. Вычислено, %: N 16,3. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1550 (кольцо), 3200-3430 (ОН).

1-β-Хлорэтил-5-метил-4-оксиметилпиразол (IV). Аналогично из 17,3 г (0,1 моля) соединения II получено 13,05 г (75%) соединения IV с т. кип. 148°C/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5316 (вязкое вещество). Найдено, %: N 16,02. C₇H₁₁ON₂Cl. Вычислено, %: N 16,03. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1565 (кольцо), 3280-3400 (ОН).

1-Винил-3-метил-4-оксиметилпиразол (V). Смесь 17,3 г (0,1 моля) соединения II, 11,2 г (0,2 моля) едкого кали, 1,2 г ТЭБАХ, 5 мл воды и 50 мл бензола интенсивно перемешивали при 70°C в течение 30 мин. Бензольный слой отделяли, промывали водой, сушили сульфатом магния. После удаления растворителя остаток разгоняли в вакууме. Получено 11,04 г (80%) 1-винил-3-метил-4-оксиметилпиразола с т. кип. 101-102°C/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5385, d_4^{20} 1,1064. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1570 (кольцо), 1640, 980, 900 (—CH=CH₂—), 3430-3200 (—OH). Найдено, %: N 19,70. C₇H₁₀N₂O. Вычислено, %: N 20,27. ПМР спектр, δ , м.д.: 1,92 с (3H, CH₃), 4,19 с (2H, CH₂), 4,51 с (1H, OH), 4,42 д.д. (1H=CH₂), 5,10 д.д. (1H, =CH₂), 6,85 м (1H, =CH—N), 7,42 с (1H кольца).

1-Винил-5-метил-4-оксиметилпиразол (VI). Аналогично из 17,5 г (0,1 моля) соединения IV получено 10,3 г (75%) 1-винил-5-метил-4-оксиметилпиразола с т. кип. 114-115°C/1 мм рт. ст., n_D^{20} 1,5412, d_4^{20} 1,1094. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1580 (кольцо), 1645, 980, 900 (—CH=CH₂—), 3470-3250 (—OH). Вычислено, %: N 20,27. Найдено, %: N 19,60. C₇H₁₀N₂O. ПМР спектр, δ , м.д.: 1,95 с (3H, CH₃), 4,13 с (2H, CH₂), 4,45 с (1H, OH), 4,60 д.д. (1H=CH₂), 5,29 д.д. (1H=CH₂), 6,85 м (1H, =CH), 7,30 с (1H кольца).

Полимеризация. Мономеры дважды перегонялись в вакууме. Инициатор ДАК дважды перекристаллизован из этанола. Полимеризация проводилась по методике [4]. Полимеры очищали переосаждением из ДМФА эфиром, промывали ацетоном, сушили при 55°C/10 мм рт. ст.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аттарян О.С., Гавалян Г.А., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г. — Арм. хим. ж., 1988, т.41, №8, с.496.
2. Сигалов М.В., Калибин Г.А., Пройдаков А.Г., Домнина Е.С., Скворцова Г.Г. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, №12, с.2676.
3. Асратян Г.В., Аттарян О.С., Погосян А.С., Элиазян Г.А., Дарбинян Э.Г., Мацюян С.Г. — ЖПХ, 1986, №6, с.1296.
4. Макаров К.А., Воробьев Л.Н., Николаев А.Р., Сюда Е. — ВМС, 1968, Б10, с.757.