

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանրես 52, №4, 1999 Химический журнал Армении

УДК 547.321.512

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ С
 α -ФТОРВИНИЛЬНОЙ ГРУППИРОВКОЙ

Ю. А. КОТИКЯН, Р. М. МИРЗАХАНЫАН, С. Ю. КОТИКЯН и Р. А. ХАЧАТРЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван
Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 27 I 1999

Осуществлены синтез и циклодегидратация 1,2-бис(α -фторакрил)гидразина в 2,5-бис(α -фторвинил)-1,3,4-оксадиазол. На основе этаноламина и соответствующих хлорангидридов получены амины и амидоэфиры с α -фторвинильными и β -хлор- α -фторэтильными группами.

Библ. ссылок 2.

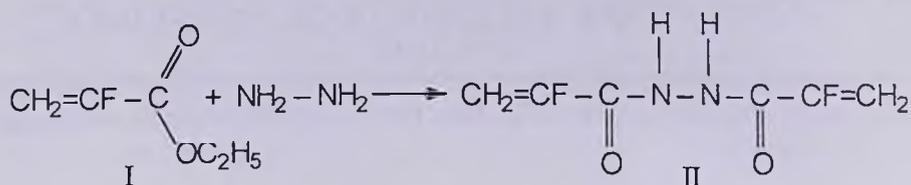
Бурное развитие химии фторорганических соединений обусловлено в первую очередь высокой стойкостью фторорганических полимеров по отношению к внешним воздействиям, а также их термостойкостью, низким коэффициентом трения и огнестойкостью. Известна термостабильность 1,3,4-оксадиазольного кольца, обуславливающая интерес к соединениям этого ряда как к исходным реагентам для получения термостойких полимеров [1].

С целью синтеза соединений, сочетающих α -фторвинильную группу с 1,3,4-оксадиазольным кольцом, нами исследованы реакция этилового эфира α -фторакриловой кислоты с гидразином и циклодегидратация полученного продукта под действием хлорокиси фосфора.

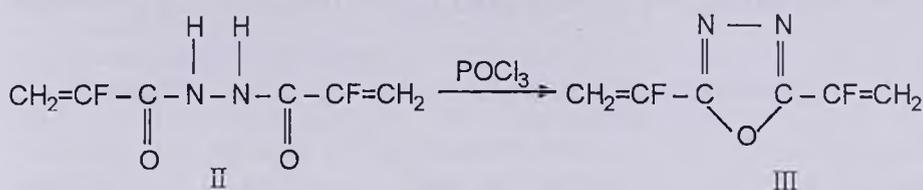
Из литературы известно, что циклодегидратация 1,2-диацилгидразинов при нагревании в вакууме или под действием водоотнимающих реагентов (P_2O_5 , PCl_5 , $ZnCl_2$ и др.) является важнейшим методом получения производных 1,3,4-оксадиазола [2].

Как показали наши исследования, смешение этилового эфира α -фторакриловой кислоты (I) с гидразингидратом при $0^\circ C$ в растворе диоксиана не приводит к продуктам ацилирования гидразина. Проведением той же реакции с безводным гидразином в толуоле в

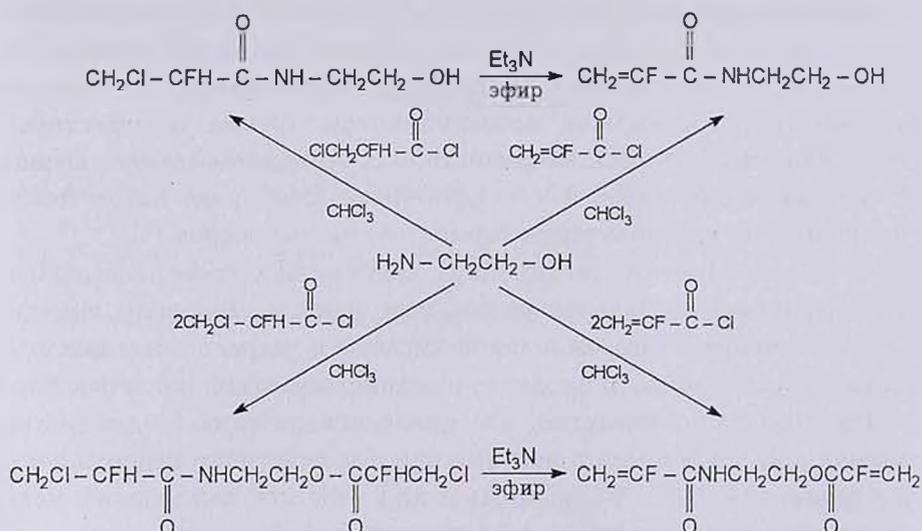
аналогичных условиях нам удалось получить 1,2-бис(α-фторакрилоил)гидразин (II) с выходом 46%.



Кипячение соединения II с хлорокисью фосфора привело к образованию 2,5-бис(α-фторвинил)-1,3,4-оксадиазола (III) с выходом 56%.



Нами осуществлено также взаимодействие с этаноламином хлорангидридов β-хлор-α-фторпропионовой и α-фторакриловой кислот, приводящее в зависимости от соотношения реагентов к амидам IV, V или β-О-ацилэтиламидам VI, VII соответствующих кислот согласно схеме:



Как видно из схемы, соединения V и VII получены также дегидрохлорированием соединений IV и VI соответственно под действием триэтиламина в эфире.

Строение синтезированных соединений однозначно подтверждается данными спектров ЯМР ^{19}F . Для соединений с группировкой $\text{CH}_2=\text{CF}$ сигнал фтора проявляется в виде дублета дублетов с константами 48,6 и 14,6 Гц для цис- и транс-форм, а для соединений с группировкой $\text{CH}_2\text{CCl}-\text{CFH}$ — в виде наложенного дублета дублетов с геминальными и вицинальными константами спин-спинового взаимодействия (J_{FH}) 48,6 (гем.) и 24,3 Гц (виц.), соответственно.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе "UR-20" в вазелиновом масле, спектры ЯМР ^{19}F — на спектрометре "Hitachi H-60" с рабочей частотой 56,4 МГц с использованием в качестве внешнего эталона CF_3COOH .

1. 1,2-Бис(α -фторакрилоил)гидразин (II). К 23,6 г (0,2 моля) этил- α -фторакрилата (I) в 30 мл толуола при 0°C добавляли 3,5 г (0,1 моля) безводного гидразина. Реакционную смесь оставили при комнатной температуре на сутки, затем экстрагировали эфиром (3x50 мл), экстракт высушили над MgSO_4 . После отгонки эфира получили 8,1 г (46%) порошкообразного вещества (II), не плавящегося до 300°C. Найдено, %: N 15,42; F 21,51. $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{O}_2\text{N}_2$. Вычислено, %: N 15,70; F 21,58. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=C), 1765 (C=O).

2. 2,5-Бис(α -фторвинил)-1,3,4-оксадиазол (III). К 7,8 г (0,04 моля) 1,2-бис(α -фторакрилоил)гидразина в 50 мл бензола добавили 2,5 г (0,015 моля) хлорокиси фосфора в 10 мл бензола. Смесь перемешивали при кипячении в течение 2 ч, затем охладили до комнатной температуры и добавили 70 мл воды. После хорошего перемешивания бензольный слой отделили, дважды промыли водой до нейтральной реакции, высушили над MgSO_4 . После отгонки бензола получили 3,5 г (56%) соединения III с т.пл. 89-90°C (из гексана). Найдено, %: N 17,54; F 21,34. $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_2\text{ON}_2$. Вычислено, %: N 17,66; F 21,44. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1680 (C=C), 1545 (оксадиазольное кольцо).

3. β -Оксиглутамид α -фтор- β -хлорпропионовой кислоты (IV). К 12,2 г (0,2 моля) моноэтаноламина в 30 мл сухого хлороформа постепенно при перемешивании и охлаждении сухим льдом добавили раствор 14,5 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фтор- β -хлорпропионовой кислоты в 40 мл сухого хлороформа. Смесь оставили на ночь при комнатной температуре. На следующий день выпавшую хлористоводородную соль моноэтаноламина отфильтровали (8,9 г, 91,2%), хлороформный раствор промыли водным раствором бикарбоната натрия, водой и высушили над MgSO_4 . После отгонки хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получили 13,5 г (80%) вязкого светло-желтого масла с т.кип. 147-148°C/2 мм рт.ст. и т.пл. 40,0-40,5°C (из гексана). Найдено,

%; С 36,09; Н 5,48; N 8,21. $C_5H_9FCIO_2N$. Вычислено, %: С 35,41; Н 5,35; N 8,26. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1745, 1760 (C=O).

4. β -Оксиэтиламин α -фторакриловой кислоты (V). а) Аналогично опыту 3 из 11,0 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фторакриловой кислоты и 12,2 г (0,2 моля) моноэтаноламина в присутствии 0,05 г гидрохинона получили 10,1 г (80,0%) соединения V с т.кип. 110-111°C/8 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4820, d_4^{20} 1,2232 и т.пл. 43-45°C (эфир:петролейный эфир, 1:2). Найдено, %: С 45,18; Н 6,06; N 10,04. $C_5H_8FO_2N$. Вычислено, %: С 45,11; Н 6,01; N 10,53. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1660 (C=C), 1780 (C=O).

б) К 12,5 г (0,077 моля) соединения IV в 20 мл сухого эфира и 0,05 г гидрохинона при перемешивании и охлаждении льдом в течение 1 ч добавляли раствор 12 мл триэтиламина в 10 мл эфира. после чего оставили на ночь при комнатной температуре. Смесь промыли 50 мл разбавленной соляной кислоты и водой, водную часть экстрагировали эфиром, объединенные органические вытяжки высушили над $MgSO_4$. Остаток после отгонки эфира перегнали в вакууме. Получили 9,5 г (90,9%) вещества с т.кип. 110-112°C/8 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4820. Данные элементного анализа и ИК спектра совпадают с приведенными в опыте 4(а).

5. 2-(β -Хлор- α -фторпропиониокси)этиламин β -хлор- α -фторпропионовой кислоты (VI). К охлажденному до -10°C раствору 9,1 г (0,15 моля) моноэтаноламина в 80 мл сухого хлороформа при перемешивании добавили 14,5 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фтор- β -хлорпропионовой кислоты. Температуру реакционной смеси подняли до комнатной и продолжали перемешивание в течение 30 мин. Выпавшую хлористоводородную соль моноэтаноламина отфильтровывали, хлороформный раствор промыли водным раствором бикарбоната натрия, водой и высушили над $MgSO_4$. После отгонки хлороформа остаток перегнали в вакууме. Получили 11,2 г (80,0%) соединения VI с т.кип. 170-175°C/5 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4780, d_4^{20} 1,3730. Найдено, %: С 34,23; Н 4,03; Cl 23,25. $C_8H_{11}F_2Cl_2O_3N$. Вычислено, %: С 34,50; Н 3,90; Cl 25,00. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1750, 1780 (C=O).

6. 2(α -фторакрилокси)этиламин α -фторакриловой кислоты (VII). а) Аналогично опыту 3 из 11 г (0,1 моля) хлорангидрида α -фторакриловой кислоты, 9,1 г (0,15 моля) моноэтаноламина и 0,05 г гидрохинона получили 6,6 г (64%) 2(α -фторакрилокси)этиламина α -фторакриловой кислоты с т.кип. 135°/3 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4730, d_4^{20} 1,2210. Найдено, %: С 46,78; Н 4,52; N 6,51. $C_8H_9F_2O_3N$. Вычислено, %: С 46,83; Н 4,42; N 6,83. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1675 (C=C), 1750, 1780 (C=O).

б) Аналогично опыту 4б из 10 г (0,036 моля) VI в 30 мл сухого эфира и 15 мл триэтиламина в 30 мл эфира в присутствии 0,05 г гидрохинона получили 6,18 г (83,4%) соединения VII с т.кип. 135°C/3 мм рт.ст., n_D^{20} 1,4730. Данные элементного анализа и ИК спектра идентичны с приведенными в опыте ба. Полученное соединение при комнатной температуре без стабилизатора полимеризуется в стеклообразную прозрачную массу.

**α-ՖՏՈՐՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ԽՈՒՄԲ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ
ՆՈՐ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ**

Յու. Ա. ԿՈՏԻԿՅԱՆ, Ռ. Մ. ՄԻՐԶԱԽԱՆՅԱՆ,
Մ. Յու. ԿՈՏԻԿՅԱՆ և Ռ. Հ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Իրականացվել է 1,2-բիս-(α-ֆտորովինիլ)հիդրազինի սինթեզը և նրա ցիկլոպեհիդրատացիան 2,5-բիս(α-ֆտորովինիլ)-1,3,4-օքսադիազոլի առաջացմամբ: Ցույց է տրված, որ էթանոլամինի և համապատասխան քլորանհիդրիդների փոխազդեցության արդյունքում ստացվում են α-ֆտորովինիլային և α-ֆտոր-β-քլորէթիլենային խմբեր պարունակող ամիդներ և ամիդոլեթերներ:

SYNTHESIS OF NEW MONOMERS WITH α-FLUOROVINYL GROUP

Yu. A. KOTIKYAN, R. M. MIRZAKHANYAN,
S. Yu. KOTIKYAN and R. H. KHACHATRYAN

It has been established that the ethyl-α-fluoroacrylate reacts with anhydrous hydrazine in toluene at 0°C forming the 1,2-bis-(α-fluoroacryloyl)hydrazine with 46% yield. The obtained latter compound by boiling with phosphorus oxychloride product transforms into 2,5-bis-(α-fluorovinyl)-1,3,4-oxadiazole with 56% yield.

The interaction of β-chloro-α-fluoropropionic and α-fluoroacrylic acids chlorides with ethanolamine is realized also. In the result of this reaction the N- or N- and O-acylation products – amides or β-O-acylethylamides of appropriate acids, depending on the ration of reagents are obtained.

The structure of the obtained compounds was confirmed by NMR ¹⁹F spectral analysis data.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Котон М.М. // Успехи химии, 1962, т.31, с.153.
[2] Brown H.C., Cheng M.T., Parcell Z.Y., Pilipovich D. // J. Org. Chem., 1961, v.26, p.4407.