

## “裂解-聚合”反应 I\*

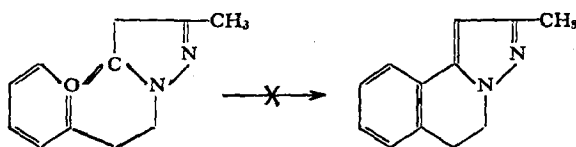
### 1-苄基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 在多磷酸作用下的化学行为, 一种新型的降解聚合反应

孙玉善 刘华骥\*\*

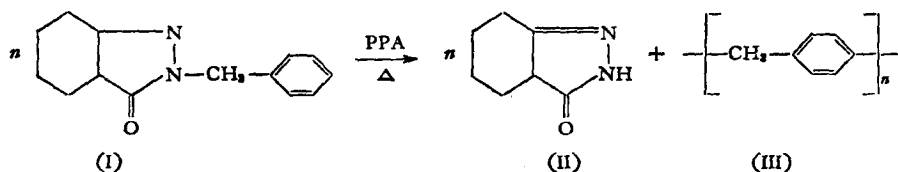
(四川大学化学系)

虽然吡唑酮-5 这一类化合物的烯醇型异构体的存在只是基于光谱分析<sup>[1,2]</sup>的推断,至今尚未分离出来<sup>[3]</sup>,但已知一般的吡唑酮类,包括吡唑酮-5,在某些化学过程中可表现出或部分表现出烯醇型的反应性能。我们曾设想过,以磷酐、三氯化磷或多聚磷酸等酸性缩合剂来处理 1-芳代烷基吡唑酮-5,似可发生类似于 Bischler-Napieralski<sup>[4]</sup>型的环化反应,从而可借此合成一系列的新的并合杂环化合物。

作者之一,曾报导过关于 1-(β-芳乙基)吡唑酮-5 的分子内失水环化方面的实验工作<sup>[5,6]</sup>,结果反应未能如期望进行:



可是按照这一设想,我们在进行 1-苄基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (I)<sup>[9]</sup>的同型环化实验时,却得到了一个有趣的结果:当这种芳代烷基吡唑酮-5 与多聚磷酸 (PPA) 共热至 150°C 左右时,则发生了一种经过降解的聚合过程,生成了如下式所示的降解产物 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (II) 和高聚物 (III)<sup>\*\*\*</sup>。



下面我们将报导这一发现并对已有的工作结果加以总结和讨论。

从起始反应物 (I) 出发,经与多聚磷酸共热反应后,我们分离出一种高产率的结晶性物质,测其熔点和元素百分组成都与已知的在 N<sub>1</sub> 上无取代基的 3,4-环四次甲基吡唑

\* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会上宣读;研究简报发表于《科学通报》1963 (3), 50。

\*\* 王金其参加过部分实验工作。

\*\*\* 按照我们对这一反应的主要特征的理解,即反应起始于 C-N 键的断裂,拟称其为“裂解-聚合”反应,以下简称“裂-聚”反应。

酮-5(II) 完全符合, 用已知的方法<sup>[12]</sup> 合成了这一化合物其熔点及与上述降解产物的混合熔点均为 285—287°C\* 二者的红外光谱也极符合。证明此结晶物确为 (II)。

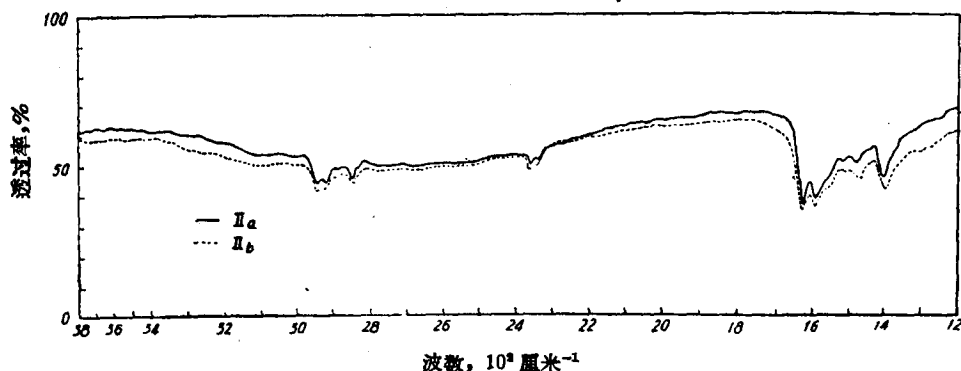


图1 3,4-环四次甲基吡啶酮-5 的红外吸收光谱\*\*

IIa——“裂-聚”产物；IIb——用 Knorr 型缩合反应制备。

鉴于降解产物(II)的产率颇高(>84%), 自然可以合理的推想, 在上述反应中, 生成的高聚物, 一种淡黄色的树脂样的物质(产率在 85% 以上)必源于反应物(I)的另一结构组分——1-位上断裂掉之苯基—— $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 。其主链中的重复链节很可能是一 $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ 。

据文献报导, 合成聚亚甲苯的主要方法有三: 即氯化苯的缩聚、二氯甲烷与苯的共缩聚以及二苯甲烷的芳基交换反应。Коршак 和 Колесников 等<sup>[8-10]</sup> 对于链型聚甲苯的合成和结构作了较详细的研究。他们指出, 除了氯化苯缩聚反应中, 不同的催化剂对于生成的聚甲苯的主链结构有不同的影响外, 在其他的两种化学过程中, 都是以链型聚甲苯为主要产物。

将我们的由上述“裂-聚”反应所得到的高聚物进行检验, 发现该样品的一些性质如溶解性、软化点等, 都非常类似于已知的由缩聚反应所合成出的链型聚甲苯(见表1)。

表1 中所示的(III)之软化点及出现熔凹的温度虽接近于 III<sub>a</sub>, 但稍微偏低, 这可能是由于其较低的聚合度所引起的。

表1 由“裂-聚”反应得到的高聚物(III)与已知的链型聚甲苯之某些性能和常数的比较

样品	外观	分子量	溶解性能						软化点 (°C)	出现熔凹 的温度 (°C)
			苯	甲苯	二氯 乙烷	四氯 化碳	乙醇	乙醚		
III <sub>a</sub>	黄色粉末	2100~2600 <sup>[8]</sup> 1070~2350 <sup>[10]</sup>	溶	溶	溶	溶	不溶	不溶	63~72 <sup>[8]</sup>	92~108 <sup>[8]</sup>
(III)	黄色粉末	890~1490	溶	溶	溶	溶	不溶	不溶	61~69	80~93

注: (1) III<sub>a</sub>——Коршак 等由缩聚反应所合成的链型聚甲苯;

(II)——由(I)经“裂-聚”反应所得到的高聚物。

(2) (III) 的分子量乃是由凝固点下降的方法测得的, 在苯和樟脑两种溶剂中所测定的结果一致。

\* 温度未经校正, 以下均同。

\*\* 取固态样品, 按透明区用石蜡油、全氟丁二烯调成“浆糊”在 UR-10 型红外光谱仪上测定的。

工作中,我們虽已发现在較低的必要反应温度(例如 120—140°C)下所获得的产品之分子量較高,但其数值仍未逾 1500。关于提高聚合度的探索性工作正在进行中。

将经过純化后的高聚物(III)进行碳、氢的定量分析。按照分析結果計算的 C/H 值略低于按綫型聚甲苯的基本鏈节— $C_6H_4CH_2$ —所計算者: 实验值为 12.5, 12.3; 計算值为 13.9。当进行其他元素的定性檢驗时, 发现样品(III)中含有氮, 而对于該样品之紅外吸收光譜的測定結果表明, 除了表現次苯次甲基的各种特征吸收外, 也发现有較弱的  $\nu_{C=N}$  和  $\nu_{C=O}$  (对应于图 2 中的位于 1610 厘米<sup>-1</sup>和 1700 厘米<sup>-1</sup>的两个吸收峰<sup>[12]</sup>) 这些結果說明上述的高聚物(III)中含有杂环(II)的组分。考虑到反应物(I)的活化中心, 作者认为杂环結構只能存在于高聚物主鏈的末端, 存在于主鏈中間是不合理的。

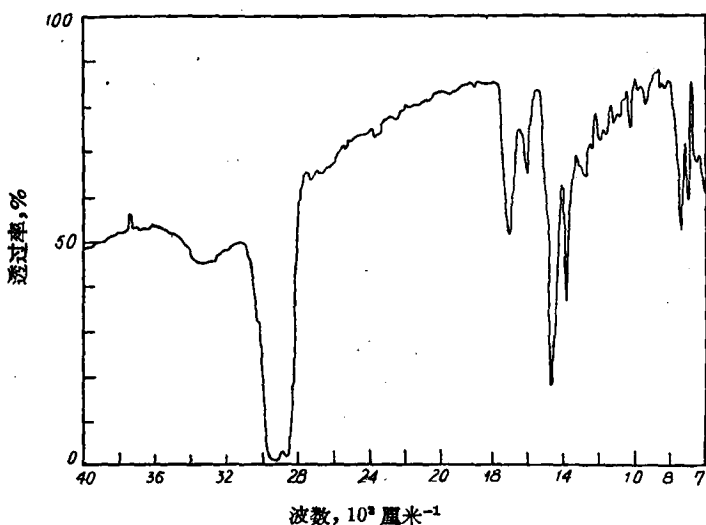
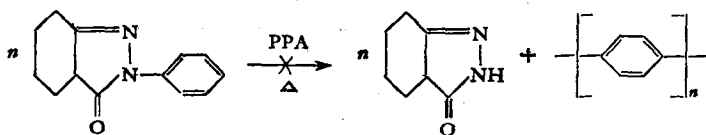


图 2 高聚物(III)的紅外吸收光譜(Nujol)

我們又曾研究了 1-苯基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5(IV)在多聚磷酸作用下的反应情况, 結果虽将反应物与多聚磷酸共热至 200°C 以上, 仍未实现与上述同型的“裂-聚”反应; 起始反应物(IV)近乎定量地被回收。

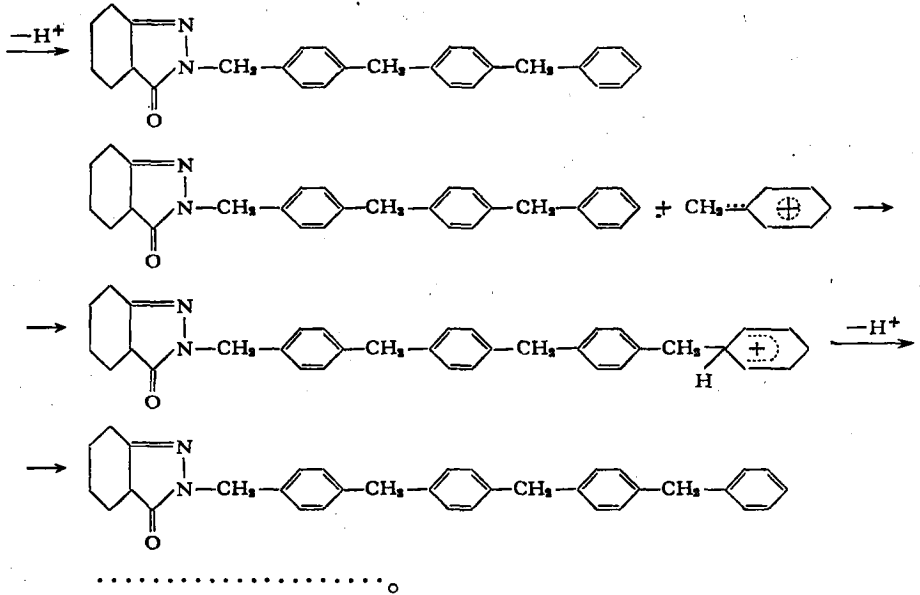


这一实验結果可能間接地說明聚合物(III)中的杂环部分不可能位于鏈中間而必位于末端。

既然高聚物(III)的端鏈之一为含氮杂环(II)之殘基, 因而測定其氮的含量便可計算其分子量。用这种方法測得某一聚合度較低的样品\* 分子量为 809, 而用凝固点下降法測得的同份样品的分子量为 890。考虑到这两种方法的誤差幅度較大(15—20%)这两个数值可以认为是一致的。

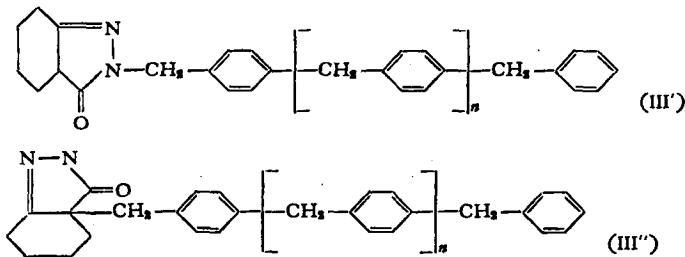
\* 选择聚合度較低的样品之目的在于, 其純化較易, 利于达到分析与測定的要求。





关于不发生邻位上之亲电子取代并生成体型或交联的不溶性高分子的实验结果，似可这样解释：一方面，在一般的亲电子取代反应中，苯环上的对位取代反应应比邻位取代所需的活化能低<sup>[11]</sup>，而更主要的原因则可能是空间因素。当链继续增长时，由于正碳离子的不断增长（见 a 式），原来邻位、对位不太显著的空间因素的差异将会发生决定性的影响。因而，正碳离子的体积愈大，进攻对位时较进攻邻位更为有利。基于这种观点，我们认为，在上述的两种可能的链增长方式中，方式（a）乃是主要的。

关于链终止问题，我们的初步看法是：由于反应体系中降解产物（II）的相对量不断增加，它和形成的正碳离子的碰撞机会大大增加可能发生与上述原裂解过程相逆的化学过程；降解产物（II）的 4-位接受正碳离子的进攻导致生成高聚物（III'）也有可能。



研究上述反应历程和杂环在（III）中与主链的联结位置的工作，正在进行中。

### 实 验 部 分

**1-苄基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (I)**：使等克分子的环己酮-2-甲酸乙酯与苄肼进行 Knorr 型缩合。详细操作将在另文中报导<sup>[7]</sup>。

**3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (II)**：使等克分子的水合肼和环己酮-2-甲酸乙酯进行 Knorr 型缩合、环化制得，熔点 285—287°C (285<sup>o</sup>[13])。

**1-苄基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (I) 在多聚磷酸作用下的“裂-聚”反应：**在一圆底烧瓶中，加入 11.5 克 (0.05 克分子) 1-苄基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (I) 和 90 克多聚磷酸，装上一附有氯化钙干燥管的空气冷凝器。将反应物移于油浴上加热并不断振荡，至 (I) 全部溶解后，提高浴温至  $150^{\circ}$  左右，此时，液面出现泡沫，反应液呈现棕褐色并逐渐加深。保持浴温在  $150-160^{\circ}$  之间，经 4—5 小时后，停止加热，冷至室温，加入适量的稀盐酸进行处理，所得的酸性溶液，经用苛性钾溶液中和到 pH 7—8 时，析出白色结晶性沉淀 (降解产物 II) 和浮于液面之黄褐色树脂样物质 (高聚物 III)。后者冷后结成树脂状硬块。将生成物分离后分别进行处理：

**降解产物 (II)：**分离所得之白色沉淀物，经于吡啶中重结晶后，熔点为  $285-287^{\circ}$ ，以三氯化铁试剂检验，呈红色。其结构的确定乃是通过合成方法及红外光谱测定 (见图 1) 来实现的。已如前文所述。已经确证该物质为 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (II)。产量 6 克为理论量的 84%

分析： $C_7H_{10}ON_2$

计算值%： C, 60.85; H, 7.29; N, 20.28

实验值%： C, 61.23, 61.19; H, 7.53, 7.28; N, 20.30, 20.18

**高聚物 (III)：**粗产品之纯化手续如下：取粗产品之苯溶液，过滤去少量之不溶物。滤液用水洗涤 2—3 次，分离出洗涤过后之苯溶液，加入 2 倍体积的水，后移入水浴上加温，并不断搅拌，馏去大部分苯，冷置，分离在水面上浮出之淡黄色树脂状物质，研细，在  $40^{\circ}$  以下于真空干燥器内干燥。得亮黄粉末 3.9 克，为理论量的 85%。

纯化过后的产品 (III) 之可溶性，软化点、出现熔凹的温度都类似于已知的线型聚甲苯 (表 1)。红外光谱测定 (图 2) 以及其他的实验结果亦已证明，该高聚物为末端联有一杂环 (II) 之残基的线型聚甲苯。

曾作过两个系列的实验，目的在于探讨温度及反应时间对 (I) 之“裂-聚”反应的影响，但尚未找到明确的规律性，初步的结果为：

(1) 欲使 (II) 和 (III) 有高的产率，比较适宜的反应条件是：温度为  $140-160^{\circ}$ ；反应时间为 4—6 小时。

(2) 在各种温度条件 ( $120-130^{\circ}$ ； $130-140^{\circ}$ ； $130-150^{\circ}$ ； $140-160^{\circ}$ ； $160-170^{\circ}$ ； $170-180^{\circ}$ ； $180-190^{\circ}$ ) 经同样反应所合成出的高聚物 (III) 的聚合度都是不高的，其数均分子量的范围为 900—1500 (相应的聚合度约为 8—16)；影响聚合度提高的决定性因素尚未完全明悉。

## 摘 要

研究了 1-苄基-3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (I) 在多聚磷酸作用下的化学行为，找到一种新型的降解与聚合反应——“裂-聚”反应。

用合成和光谱的方法研究了反应物 (I) 经“裂-聚”反应生成的降解产物。确证了该化合物为 3,4-环四次甲基吡唑酮-5 (II)。

研究并论证了 (I) 经“裂-聚”反应生成的多聚物 (III) 的结构，已有的实验结果表明，

該物系为末端联有一杂环(II)殘基的綫型聚甲苯。

对于这一反应的历程和末端杂环(II)殘基在高聚物(III)中的联結次序作了討論。

致謝: 紅外光譜測定和微量分析承中国科学院应用化学研究所和有机化学研究所代做, 特此致謝。

### 参 考 文 献

- [1] Н. А. Валяшко, В. И. Близняков, ЖОХ 11, 559 (1941).  
 [2] G. Westöb, Acta Chem. Scand. 6, 1499 (1952).  
 [3] Н. А. Преображенский, Э. И. Генкин, "Химия органических лекарственных веществ", Москва, 1953, стр. 24.  
 [4] A. Bischler, V. Napieralski, Ber. 26, 1903 (1893).  
 [5] 孙玉善, А. Н. 考斯特 (А. Н. Кост), 四川大学学报(自然科学) 1959, 第 6 期, 58.  
 [6] А. Н. Кост, Р. С. Сагитуллин, Сунь Юй-Шань, (孙玉善), ЖОХ 30, 3280 (1960).  
 [7] 孙玉善, 刘华骥, 陈淑华, 滕有为, 尙未发表.  
 [8] В. В. Коршак, Н. Н. Лебедев, М. А. Циперштейн, ЖОХ 19, 638 (1949).  
 [9] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, ИАН СССР ОХН 1957, 375.  
 [10] Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, ИАН СССР ОХН 1958, 767.  
 [11] О. А. Реутов, "Теоретические проблемы органической химии", Изд-во МГУ, 1956, стр. 343.  
 [12] 戸田昭三, 日本化学杂志, 80, 402 (1959).  
 [13] W. Dieckmann, Ann. 317, 102 (1901).

## "ДЕСТРУКЦИЯ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ" I.

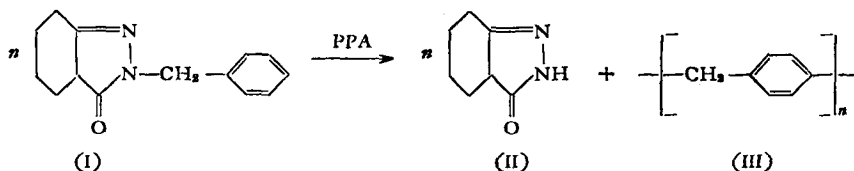
ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ 1-БЕНЗИЛ-3,4-ЦИКЛОТЕТРАМЕТИЛЕНПИ-  
 РАЗОЛОНА-5 ПОД ВЛИЯНИЕМ ПОЛИФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ.  
 НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ—"ДЕСТРУКЦИЯ-ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ"

СУНЬ Юй-Шань и ЛЮ Хуа-Цзи

(Химический факультет, Сычуаньский университет)

### РЕЗЮМЕ

Проведено изучение химического поведения 1-бензил-3,4-циклотетраметиленил-  
 пирозолона-5 под влиянием полифосфорной кислоты. Впервые осуществлена следую-  
 щая новая реакция—"деструкция-полимеризация".



На основании встречного синтеза и анализа спектров поглощения в инфракрас-  
 ной области подтверждено строение продукта (II)—3,4-тетраметиленилпирозолона-5.

Исследовано и определено строение полученного нами продукта полимеризации  
 (III). Результаты химического анализа и ИК-спектры показывают, что этот поли-  
 мер является линейным полифениленметилом с гетероциклической конечной группой.

На основании полученных данных предложен для этой реакции механизм.