

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 542.91+546.268.2

ПРЕВРАЩЕНИЯ 3-НИТРО-4-ОКСИ- и
 3-НИТРО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛХЛОРИДОВ

V. СИНТЕЗ ИЗОЦИАНУРАТОВ

Г. Т. ЕСАЯН и А. А. БАБАЯН

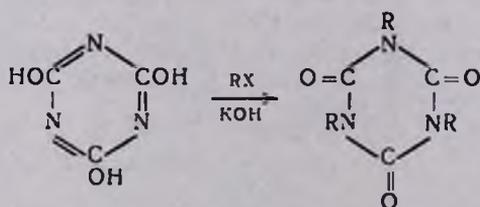
Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван)

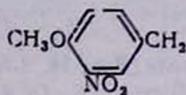
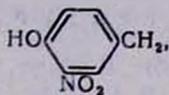
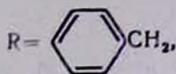
Поступило 3 IX 1970

По литературным данным, взаимодействие щелочных солей циануровой кислоты с галоидными соединениями приводит к получению продуктов изомеризации эфиров циануровой кислоты—изоциануратов [1].

В настоящем сообщении приведены результаты изучения реакции калиевой соли циануровой кислоты с бензил-, 3-нитро-4-оксибензил- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридами в водной среде. Особенно гладко протекает реакция в случае 3-нитро-4-метоксибензилхлорида: образуется в основном трис-3-нитро-4-метоксибензилизоцианурат с выходом 80—83%. Так же легко протекает реакция 3-нитро-4-оксибензилхлорида с циануратом калия, но в этом случае выделение чистого трис-3-нитро-4-оксибензилизоцианурата затруднено и его выход несколько ниже (74—75%). При взаимодействии циануровой кислоты с хлористым бензилом в вышеуказанных условиях проведения реакции образуется смесь изоциануратов, из которой выделены в чистом виде моно- (5—6%) и трис-бензилизоцианурат (42—44%).

Строение синтезированных соединений, как изоциануратов, подтверждено данными спектрального анализа. В ИК спектрах обнаружены полосы поглощения при 1710 см^{-1} (СО в кольце циануровой кислоты) [2]. В ИК спектре 3-нитро-4-оксибензилхлорида имеется, кроме того, поглощение при $3240\text{—}3320\text{ см}^{-1}$ (ОН).





Наблюдаемый нами факт более гладкого течения реакции в случае 3-нитро-4-метокси- и 3-нитро-4-оксибензилхлоридов, по сравнению с незамещенным бензилхлоридом, согласуется с литературными данными о положительном влиянии электродонорных заместителей в пара-положении бензильного радикала в реакциях нуклеофильного замещения S_N1 и S_N2 [3].

Экспериментальная часть

Исходные 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлориды получены нами ранее описанным способом—хлорметилированием *o*-нитрофенола и *o*-нитроанизола, соответственно [4].

Трис-(3-нитро-4-метоксибензил)изоцианурат. Смесь 19,35 г (0,15 моля) циануровой кислоты, раствора 25,2 г (0,45 моля) едкого кали в 225 мл воды и 90,4 г (0,45 моля) 3-нитро-4-метоксибензилхлорида нагревают на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 2 часов. Осадок обрабатывают кипящей водой, отфильтровывают и высушивают на воздухе. Выход 77 г (82,2%), т. пл. 210° (из этанола). Бесцветные кристаллы. Найдено %: N 13,15. $C_{27}H_{24}O_{12}N_6$. Вычислено %: N 13,46. При подкислении щелочного раствора образуется лишь небольшая муть.

Трис-(3-нитро-4-оксибензил)изоцианурат. Смесь 32,25 г (0,25 моля) циануровой кислоты, раствора 42 г едкого кали в 375 мл воды и 140 г 3-нитро-4-оксибензилхлорида нагревают в вышеуказанных условиях. Осадок обрабатывают разбавленным раствором соляной кислоты, затем небольшим количеством теплого этанола, отсасывают и высушивают на воздухе. Выход 108 г (74,3%). Порошок желтого цвета. Т. пл. не четкая и после многократной перекристаллизации из воды или спирта. Найдено %: N 14,02. $C_{24}H_{18}O_{12}N_6$. Вычислено %: N 14,44.

Взаимодействие бензилхлорида с циануровой кислотой. Смесь 12,9 г (0,1 моля) циануровой кислоты, 16,8 г (0,3 моля) едкого кали, растворенного в 150 мл воды и 75,6 г (0,6 моля) хлористого бензила нагревают на кипящей водяной бане с обратным холодильником в течение 2 часов. Образовавшийся осадок обрабатывают разбавленной соляной кислотой, затем водой, отсасывают, промывают водой и сушат на воздухе. Вес трис-бензилизоцианурата 17 г (42,6%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 133—135° (из этанола). Найдено %: N 10,88. $C_{24}H_{21}O_3N_3$. Вычислено %: N 10,52. Из щелочного раствора после подкисления соляной кислотой выпали бесцветные кристаллы монобензилизоцианурата. Вес 1,2 г (5,5%), т. пл. 220° (из этанола). Найдено %: N 18,87. $C_{10}H_7O_3N_3$. Вычислено %: N 19,17.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. W. Hofmann, Ber., 18, 2781 (1885); E. Fisher, F. Frank, Ber., 30, 2604 (1897); Th. C. Frazier, E. D. Little, V. E. Lloyd, J. Org. Chem., 25, 1944 (1960); Л. Н. Човник, Э. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, ЖОрХ, 1; 1742 (1965); Л. Г. Белецкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОрХ, 2, 1421 (1966).
2. Э. Н. Пазенко, Л. Н. Човник, Укр. хим. ж., 30, 195 (1964).
3. Т. И. Темникова, «Курс теоретических основ органической химии», Ленинград, 1962, стр. 316.
4. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, А. В. Мушегян, Арм. хим. ж., 19, 53 (1966).