

УДК 547.491.8

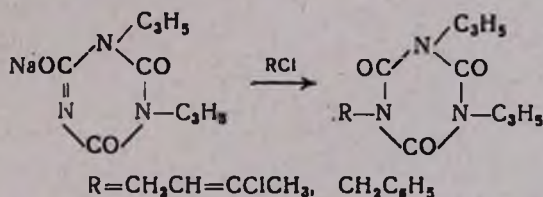
Г. Т. ЕСАЯН, А. Н. АИРАПЕТАН, Г. А. ИСАЯН, Ж. М. ГАСПАРЯН и
Р. О. БАГДАСАРЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР (Ереван),
Кироваканский химический комбинат им. А. Мясникяна

Поступило 27 III 1973

N-Аллилпроизводные циануровой кислоты — триаллил-[1] и алкилдиаллилизотиоцианураты [2, 3] — предложены как сшивающие агенты для модификации различных полимеров.

В настоящем сообщении описан синтез двух новых мономеров этого ряда — γ -хлоркротил- и бензилдиаллилизотиоциануратов — осуществленный взаимодействием натриевой соли диаллилизотиоцианурата с соответствующим хлоридом в диметилформамиде в присутствии небольших количеств порошкообразного едкого натра; последний значительно увеличивает выход целевого продукта, что, по-видимому, связано с содержанием в натриевой соли некоторого количества свободного диаллилизотиоцианурата (в равновесии с солью), под действием избытка едкого натра в условиях реакции полностью превращающегося в соль.



Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного и спектрального анализов. В ИК спектрах имеется полоса поглощения при 1705—1710 (CO в кольце циануровой кислоты), 3075, 1640 см^{-1} ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). В спектре (γ -хлоркротил)диаллилизотиоцианурата имеется полоса поглощения при 1663 ($-\text{CH}=\text{CCl}$), а в спектре бензилдиаллилизотиоцианурата—3040, 1580, 1560 см^{-1} (бензольное кольцо). Строение (γ -хлоркротил)диаллилизотиоцианурата подтверждается также его химическими свойствами—обесцвечиванием на холоде раствора брома в четыреххлористом углероде и выделением хлористого водорода под действием конц. H_2SO_4 (сернокислотный гидролиз $-\text{CH}=\text{CCl}$ -группы).

Экспериментальная часть

(γ -Хлоркротил)диаллилизотиоцианурат. К смеси 23,2 г (0,1 моля) натриевой соли диаллилизотиоцианурата [2] и 35 мл ДМФА, нагретой на кипящей водяной бане, при перемешивании прибавляют 1,5 г порошкообразного едкого натра и по каплям в течение ~ 30 мин. 25 г (0,2 моля) 1,3-дихлорбутена-2, после чего перемешивание и нагревание продолжают еще 4 часа. Выпавший осадок NaCl отфильтровывают, из фильтрата отгоняют растворитель в небольшом вакууме, остаток обрабатывают ~ 500 мл 0,5 н водного раствора аммиака. Органический слой экстрагируют бензолом, бензольный экстракт сушат над безводным сернистым натрием, отгоняют растворитель и остаток перегоняют в вакууме. Получают бесцветную густую жидкость с т. кип. $185-187^\circ/5$ мм; выход 20 г (67,3%); n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,2121; $M_{r, \text{найдено}}$ 74,574, $M_{r, \text{вычислено}}$ 75,353. Найдено %: С 52,12; Н 5,63; N 14,41; Cl 11,80. $C_{13}H_{16}ClN_3O_3$. Вычислено %: С 52,44; Н 5,42; N 14,11; Cl 11,90.

Бензилдиаллилизотиоцианурат. Аналогично, взаимодействием 23,2 г натриевой соли диаллилизотиоцианурата с 19 г (0,15 моля) хлористого бензила в 35 мл ДМФА в присутствии 1,5 г едкого натра получено 21 г бензилдиаллилизотиоцианурата (70,2%). Т. пл. $66-67^\circ$ (из этанола). Найдено %: С 64,42; Н 5,50; N 14,06. $C_{16}H_{17}N_3O_3$. Вычислено %: С 64,20; Н 5,72; N 14,04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kazuo Shiba, Japan Chem. Quart., 3 № 9, 19, (1967) [РЖХим, 1969, 6Н300]; пат. США 3065231 (1958) [СА 58, 4587 (1963)].
2. Л. И. Човник, З. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, ЖОХ, 1, 1742 (1965); Л. Г. Балицкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОХ, 2, 1421 (1966); К. А. Корнев, З. Н. Пазенко, Л. И. Човник, И. С. Вакарчук, А. Г. Яковенко, Авт. свид. СССР, 165460 (1964); Бюлл. изобр. № 19 (1964); З. Н. Пазенко, Г. П. Тивоненко, Л. В. Степаненко, А. Д. Скарга, К. А. Корнев, Укр. хим. ж., 39, № 1, 57 (1973).
3. З. Н. Пазенко, Л. И. Човник, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова, Авт. свид. СССР, 222662 (1968); Бюлл. изобр. № 23 (1968); З. Н. Пазенко, И. С. Вакарчук, Синтез и физико-химия полимеров, Наукова думка, 1966 г., стр. 61.