

СИНТЕЗ И СЕРНОКИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ γ -ХЛОРКРОТИЛ- БЕНЗИЛ (АЛКИЛ) ИЗОЦИАНУРАТОВ

Г. Т. ЕСАЯН, А. А. БАБАЯН, Г. А. ИСАЯН, Р. С. МКРТЧЯН и С. Р. АПИНЯН

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

Поступило 30 VII 1973

Синтезирован ряд γ -хлоркротилдобензил (этил) изоциануратов и изучена их реакция с серной кислотой.

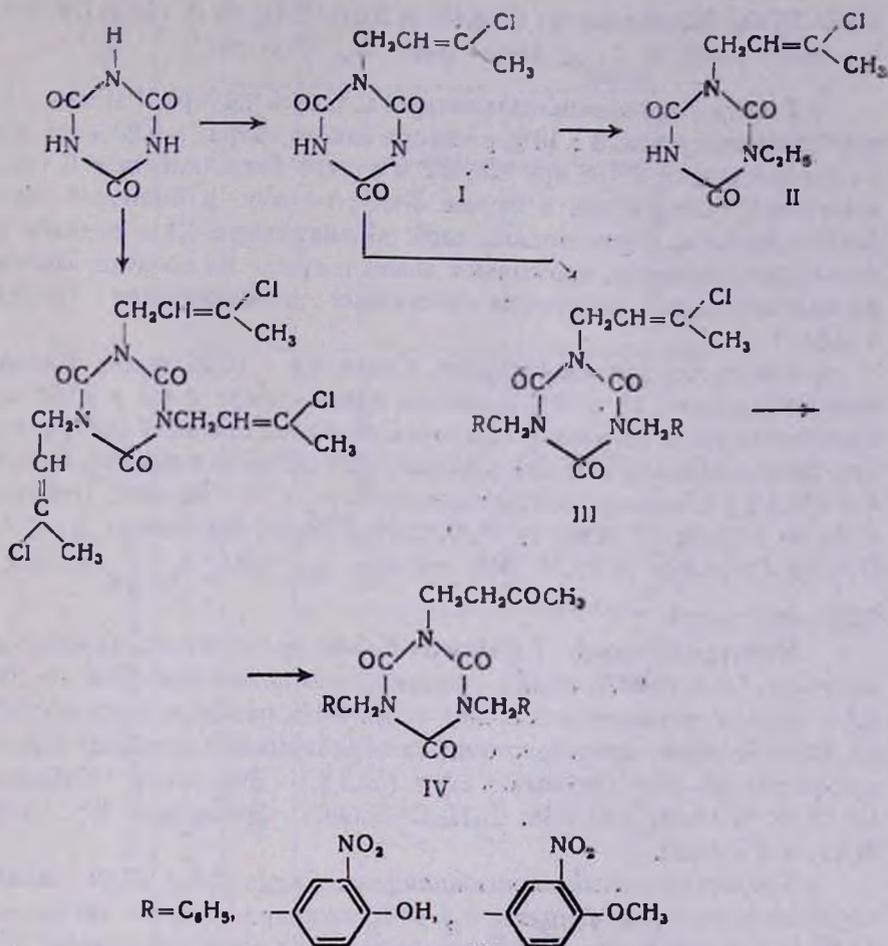
Табл. 2, библиографические ссылки 4.

В продолжение исследований по синтезу изоциануратов [1,2] в настоящей статье описываются синтез и сернокислотный гидролиз γ -хлоркротилдобензил (замещенный бензил)- и γ -хлоркротилэтилизизоциануратов.

Исходный γ -хлоркротилизоцианурат получен взаимодействием циануровой кислоты с 1,3-дихлорбутеном-2 в водно-щелочной среде [2]. Попытка применить мольное соотношение компонентов 1:1 аналогично синтезу β -оксиэтилизизоцианурата [3] оказалась безуспешной. Наилучший выход γ -хлоркротилизоцианурата (23%) был получен при соотношении компонентов 1:4.

Взаимодействие γ -хлоркротилизоцианурата с бензилхлоридами в водно-щелочной среде привело к образованию γ -хлоркротилдобензилизизоциануратов, а в случае этилбромиды—к моноэтилпроизводному. Строение последнего подтверждено образованием медноаммиачной комплексной соединения, описанные в настоящей статье описываются синтез и сернокислотный гидролиз γ -хлоркротилэтилбензилизизоцианурата в водно-щелочной среде.

Сернокислотным гидролизом γ -хлоркротилдобензилизизоциануратов получены соответствующие кетоны. В случае γ -хлоркротилэтилизизоцианурата выделить продукт сернокислотного гидролиза нам не удалось.



Экспериментальная часть

Индивидуальность синтезированных соединений проверена ТСХ на пластинках «силуфол UV-254»; проявитель—пары йода.

γ-Хлоркротилизоцианурат. К перемешиваемой при 80—85° смеси 12,9 г (0,1 моля) циануровой кислоты и 16 г 10% раствора едкого натра прибавляют в течение 10—15 мин. 50 г (0,4 моля) 1,3-дихлорбутена-2. Нагревание и перемешивание продолжают еще 2 часа. Осадок трис-(γ-хлоркротил)изоцианурата отфильтровывают и сушат на воздухе. Выход 21,1 г (57%), т. пл. 56—57° (из этанола) [2], после многократных перекристаллизаций из этанола и петролейного эфира т. пл. 78—80°. Щелочной слой подкисляют соляной кислотой, осадок отфильтровывают, обрабатывают теплым этанолом и фильтруют. После удаления основной части растворителя из фильтра выпадает 5 г (23%) γ-хлоркротилизоцианурата, т. пл. 209—210°. Найдено %: С 38,40; Н 3,69; Cl 16,60; N 19,27.

$C_7H_8ClN_3O_3$. Вычислено %: С 38,62; Н 3,67; Cl 16,30; N 19,31. ИК спектр: ν_{NH} 3483—3418, $\nu_{>C=O}$ 1670—1660, ν_{CO} 1700 cm^{-1} .

γ -Хлоркротилдипбензилизоцианураты. Смесь 2,2 г (0,01 моля) γ -хлоркротилизоцианурата, 8 г 10% раствора едкого натра и 0,02 моля хлорида перемешивают 1 час при 80—85° в случае бензилхлорида, 6 час. при комнатной температуре, в случае 3-нитро-4-окси- и 3-нитро-4-метоксибензилхлоридов. Органический слой обрабатывают 0,1 н водным раствором диметиламина, промывают водой и сушат на воздухе. Выходы и физико-химические константы смешанных изоциануратов приведены в табл. 1.

γ -Хлоркротилэтилизоцианурат. Смесь 4,3 г (0,02 моля) γ -хлоркротилизоцианурата, 16 г 10% раствора едкого натра и 4,3 г (0,04 моля) бромистого этила нагревают при перемешивании при 40° 7 час. Реакционную смесь отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой. Получают 4 г (75,5%) γ -хлоркротилэтилизоцианурата, т. пл. 88—90°. Найдено %: С 44,04; Н 4,88; Cl 14,06; N 17,07. $C_9H_{12}ClN_3O_3$. Вычислено %: С 44,00; Н 4,92; Cl 14,42; N 17,10. ИК спектр: ν_{CO} 1700; $\nu_{>C=O}$ 1650; ν_{NH} 3640—3530 cm^{-1} .

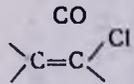
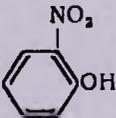
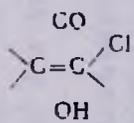
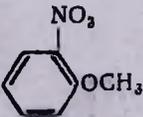
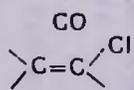
Медноаммиачный 1,1'-диэтил-5,5'-ди-(γ -хлоркротил)цианурат. К раствору 1,8 г (0,0075 моля) γ -хлоркротилэтилизоцианурата в 100 мл 0,5 н водного аммиака добавляют 11 мл 5,4% раствора сернокислой меди. Осадок светло-фиолетового цвета обрабатывают кипящим спиртом и сушат при 65—70°. Получают 2,3 г (52,3%) комплекса. Найдено %: Cl 12,13; N 19,68; Cu 11,02. $C_{18}H_{28}Cl_2N_6O_6Cu$. Вычислено %: Cl 12,07; N 19,18; Cu 10,89.

γ -Хлоркротилэтилбензилизоцианурат. Смесь 2,4 г (0,01 моля) γ -хлоркротилэтилизоцианурата, 8 г 10% раствора едкого натра и 2,5 г (0,02 моля) хлористого бензила нагревают на кипящей водяной бане 2 часа. Смолистый осадок очищают обработкой 0,5 н водным раствором диметиламина. Получают 2,4 г (72,7%) γ -хлоркротилэтилбензилизоцианурата, т. пл. 76—77° (из этанола). Найдено %: С 57,64; Н 5,62; Cl 10,25; N 12,64. $C_{16}H_{18}ClN_3O_3$. Вычислено %: С 57,22; Н 5,40; Cl 10,55; N 12,51. ИК спектр: ν_{CO} 1700; $\nu_{аром}$ 1600, 778—780; $\nu_{>C=O}$ 1660 cm^{-1} . ТСХ в системе хлороформ—серный эфир (20 : 1), $R_f = 0,66$.

Сернокислотный гидролиз γ -хлоркротилдипбензил(этил)изоциануратов. Смесь 2 г хлоркротильного производного и 5 мл конц. серной кислоты оставляют при комнатной температуре 3—4 дня. Затем к реакционной смеси прибавляют лед, нейтрализуют поташом и экстрагируют бензолом. Оставшуюся после удаления бензола полужидкую массу очищают промыванием горячей водой. Выходы и физико-химические константы полученных кетонов приведены в табл. 2.

Таблица 1

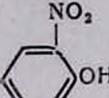
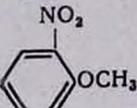
 γ -Хлоркротилизоцианураты (III)

R	Выход, %	Т. пл., °С	R_f^*	И К С		А н а л и з, %							
				см ⁻¹	группа	най д е н о				в ы ч и с л е н о			
						С	Н	Сl	N	С	Н	Сl	N
	74,6	92—93	0,66	1700 1650		63,42	5,14	8,98	10,25	63,41	5,02	8,91	10,56
	67,3	120	0,70	1675 1650 3468		48,59	3,20	6,56	13,20	48,52	3,46	6,82	13,47
	45,5	110	0,45	1695 1650		50,23	4,24	6,44	12,90	50,43	4,05	6,47	12,78

* ТСХ — в хлороформе.

Таблица 2

(Бутанон-3-ил)добензилизотианураты (IV)

R	Выход, %	Т. пл., °С	R _f **	ИКС		А н а л и з, %						Т. пл. сепарационной зоны, °С
				с.к ⁻¹	группа	найдено			вычислено			
						С	Н	N	С	Н	N	
	33,3	*	—	—	—	66,24	5,20	11,01	66,50	5,54	11,08	***
	75,0	120—122	0,67	1690 3452	СО ОН	50,60	3,64	14,10	50,31	3,78	13,97	135
	16,7	137—140	0,62	—	—	52,10	4,66	13,53	52,18	4,37	13,23	51—53

* Вязкая жидкость, перегоняется с разложением, очищается теплым петролейным эфиром.

** ТСХ — в хлороформе.

** Полужидкая масса, очистить не удалось.

γ-ՔԼՈՐԿՐՈՏԻԼԴԻԲԵՆԶԻԼ(ԱԼԿԻԼ)ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ԾՄՄԲԱԹԹՎԱՅԻՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԸ

Հ. Տ. ՆՍԱՅԱՆ, Ա. Հ. ԲԱՐՍԵՍՆ, Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ, Բ. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Ս. Ռ. ԱՓԵՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ ցիանուրաթթուն 1,3-դիքլորբուտեն-2-ի հետ շրային հիմքի ներկայությամբ առաջացնում է մոնո- և արիս-γ-քլոր-կրոտիլիզոցիանուրատ: Մոնո-γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատի փոխազդեցությամբ բենզիլ և 3-նիտրո-4-օքսի, 3-նիտրո-4-մեթօքսի խմբերով տեղակալված բենզիլքլորիդների և էթիլբրոմիդի հետ շրային հիմքի ներկայությամբ սինթեզված են դիբենզիլ-, դի(3-նիտրո-4-օքսիբենզիլ)-, դի(3-նիտրո-4-մեթօքսիբենզիլ)- և էթիլ-γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատներ: Վերջինիս կառուցվածքը հաստատված է քիմիական փոխարկումներով:

Ուսումնասիրված է նաև սինթեզված դիբենզիլ- և էթիլ-γ-քլորկրոտիլիզոցիանուրատների ծծմբաթթվային հիդրոլիզը, որը բերել է համապատասխան կետոնների առաջացման:

SYNTHESIS AND HYDROLYSIS γ -CHLORCROTHYLDIBENZYL-
(ALKYL)ISOCIANURATESH. T. YESSAYAN, A. H. BABAYAN, G. A. ISSAYAN, R. S. MKRTCHIAN
and S. R. APINIAN

The synthesis of dibenzyl-, di(3-nitro-4-oxubybenzyl)-, di(3-nitro-4-methoxybenzyl)- and ethyl- γ -chlorcrothyl isocyanurates have been described. The compounds are obtained by the action of mono- γ -chlorcrothylisocyanurate on benzylchlorides and ethyl bromide in aqueous sodium hydroxide solutions. Hydrolysis produces the corresponding keto-compounds.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 932 (1971).
2. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Г. А. Исаян, Авт. свид. СССР, 381 668 (1973); Бюлл. изобр. 1973, 22, стр. 69.
3. Spencer Chemical Co, Англ. пат., 961624 (1964).
4. A. Venrath, Z. anorg. Chem., 151, 31 (1926); J. L. Pomot, E. Luzarreta, R. Becalme, Англ. пат., 907800 (1962); [С. А., 58, 3841 (1963)].