

РЕАКЦИЯ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С НЕКОТОРЫМИ ХЛОРИДАМИ АЛЛИЛЬНОГО ТИПА

Г. Т. ЕСАЯН, Л. А. НЕРСЕСЯН, С. Л. ЗАКОЯН, Г. А. ИСАЯН и Ж. А. ОГАНЕСЯН

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

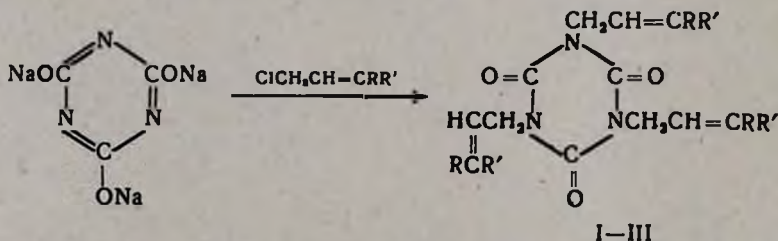
Поступило 29 V 1977

Взаимодействием кротил-, γ -метилкротил- и циннамилхлоридов с тринатриевой солью циануровой кислоты в ДМФА синтезированы соответствующие трисизоцианураты. Показано, что в случае β -хлоркротилхлорида имеет место исключительное отщепление HCl с образованием циануровой кислоты и 2-хлорбутадиена-1,3.

Табл. 1, библи. ссылок 5.

В продолжение исследований по синтезу изоциануратов, содержащих аллильные группы [1] нами изучалась реакция тринатриевой соли циануровой кислоты с кротил-, γ -метилкротил-, циннамил- и β -хлоркротилхлоридами.

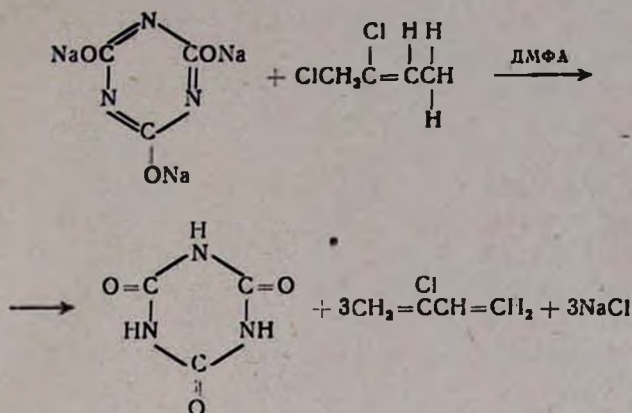
Реакция трех первых хлоридов с тринатриевой солью циануровой кислоты, как и в случае γ -хлоркротилхлорида [1], протекает в соответствии с представлениями о координации «мягких кислот» с наименее электроотрицательным атомом амбидентного аниона [2], приводя к образованию соответствующих трисизоциануратов.



В ИК спектре I—III имеется полоса поглощения, характерная для CO в цикле циануровой кислоты (1706 см^{-1}).

В отличие от γ -хлоркротилхлорида [1] в продуктах взаимодействия хлоридов I—III с тринатриевой солью циануровой кислоты монопроизводное циануровой кислоты не обнаружено.

Реакция β -хлоркротилхлорида с натриевой солью циануровой кислоты протекает своеобразно, нуклеофильное замещение практически не имеет места. Происходит отщепление хлористого водорода от хлорида с образованием 2-хлорбутадиена-1,3 и циануровой кислоты.



Экспериментальная часть

Кротил- и γ -метилкротилхлориды получены по [3], циннамилхлорид по [4], β -хлоркротилхлорид—хлорированием бутадиена. Тринатриевая соль циануровой кислоты получена по [5].

ИК спектры сняты на UR-10, ТСХ проводилась на силуфоле UV-254, проявитель—пары йода.

ГЖХ проведена на хроматографе «Хром-4» с катарометром, газ-носитель—гелий, носитель—5% диэтиленгликоль янтарат на хромато-не N-AW.

Замещенные триаллилизотиоцианураты. Смесь 9,7 г (0,05 моля) тонкоизмельченной тринатривой соли циануровой кислоты, 0,15 моля соответствующего аллилхлорида и 70 мл ДМФА нагревают до 120° и тщательно перемешивают 6 час. в случае кротил- и γ -метилкротилхлоридов и 10 час. в случае циннамилхлорида. Осадок отфильтровывают, удаляют ДМФА на водяной бане при 18—20 мм, остаток промывают 1% раствором аммиака и сушат на воздухе. Характеристики полученных веществ после перекристаллизации из петролейного эфира приведены в таблице.

Таблица

Изоцианураты

Соединение	R	R ₁	Выход, %	Т. пл., °C	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
					C	H	N	C	H	N	
I	H	CH ₃	67,8	88—90	61,56	7,31	14,40	61,85	7,21	14,43	0,69*
II	CH ₃	CH ₃	74,5	81—82	64,42	8,07	11,97	64,84	8,16	12,50	0,58**
III	H	C ₆ H ₅	73,3	112	75,35	5,72	9,20	75,45	5,70	8,80	0,66*

* В системе петролейный эфир—хлороформ—серный эфир (1:5:1).

** В системе петролейный эфир—хлороформ (1:1).

Взаимодействие тринатриевой соли циануровой кислоты с β -хлоркротилхлоридом. Смесь 9,7 г (0,05 моля) тонкоизмельченной тринатриевой соли циануровой кислоты, 18,7 г β -хлоркротилхлорида и 70 мл ДМФА перемешивают при 95° 6 час., затем фильтруют в горячем виде, из фильтрата отгоняют ДМФА в вакууме водоструйного насоса. Получают 1,9 г кристаллического вещества, не растворяющегося в воде и этаноле при комнатной температуре, а в других органических растворителях даже при нагревании. После перекристаллизации из этанола вещество при нагревании выше 350° разлагается, не плавясь. Найдено %: N 32,9. $C_3H_3N_3O_3$. Вычислено %: N 32,5. Осадок на фильтре, представляющий собой смесь непрореагировавшей тринатриевой соли и NaCl, обрабатывают разбавленной HCl и получают еще 2,9 г циануровой кислоты.

С помощью ГЖХ установлено образование в процессе реакции 2-хлорбутадиена-1,3. Винилацетилен в продуктах реакции не обнаружен.

ՅԻԱՆՈՒՐԱԹՔԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՇԱՐՔ ԱԼԻԱՅԻՆ
ԲՆՈՒՅԹԻ ՔԼՈՐԻՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Լ. Ա. ՆԵՐՍԵՍՅԱՆ, Ս. Լ. ՋԱԿՈՅԱՆ,
Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ և Փ. Ա. ՀՈՎՀԱՆԻՍՅԱՆ

Կրոտիլ-, γ -մեթիլկրոտիլ- և ցինամիլքլորիդների փոխազդեցությամբ ցիանուրաթթվի տրինատրիոմական աղի հետ դիմեթիլֆորմամիդում սինթեզվել են համապատասխան տրիզոցիանուրատներ: Ցույց է տրված, որ β -քլորկրոտիլքլորիդի դեպքում պոկվում է HCl և առաջանում ցիանուրաթթու և քլորոպրեն:

INTERACTION OF CYANURIC ACID WITH SOME ALLYL TYPE CHLORIDES

H. T. YESSAYAN, L. A. NERSESSIAN, S. L. ZAKOYAN G. A. ISSAYAN
and Zh. A. HOVHANISSIAN

Corresponding trisocyanurates have been synthesized by the interaction of crotyl, γ -methylcrotyl and cinnamyl chlorides with the trisodium salt of cyanuric acid in dimethylformamide. It has been shown that elimination of hydrogen chloride takes place in the case of β -chlorocrotyl chloride with the formation of cyanuric acid and 2-chlorobutadiene-1,3.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, Г. И. Исаян, Р. С. Мкртчян, С. Р. Апинян, Арм. хим. ж., 28, 332 (1975); Г. Т. Есаян, А. А. Бабаян, М. С. Туманян, Р. С. Мкртчян, Р. Р. Лорис-Руссо, Г. И. Исаян, Авт. свид. СССР 504771, Бюлл. изобр., № 8, 1976.
2. R. Pearson, J. Songstad, J. Am. Chem. Soc., 89, 1827 (1967); С. А. Шевелев, Усп. хим., 39, 1773 (1970); А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, С. К. Булгаревич, Усп. хим., 41, 648 (1972).
3. H. E. Ramsden, J. Ambrose, Пат. ФРГ 1117107 (1961). С. А. 58, 2569 (1963).
4. J. F. Norris, H. B. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 46, 753 (1924).
5. К. Сукам, Н. Такэти, яп. пат. 291446 (1968), РЖХ, 6Н, 305 (1970).