ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXII, № 11, 1979

УДК 547.87

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ СМЕШАННЫХ АЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТОВ

А. Н. АЙРАПЕТЯН, Г. Т. ЕСАЯН, Г. А. ИСАЯН и В. Н. АНТОНЯН

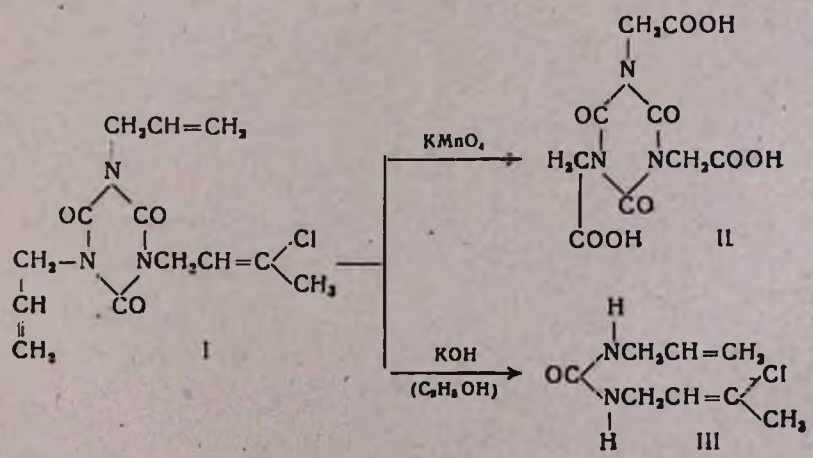
Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван
Кироваканский химический завод им. А. Мясникяна

Поступило 4 VII 1978

Исследованы некоторые превращения ранее синтезированного γ-хлоркротилдиаллилизоцианурата и получены новые представители этого ряда взаимодействием аллилгалоидов с натриевой солью диаллилизоцианурата. Показано, что в случае взаимодействия последнего с 3,4-дихлорбутеном-1 имеет место отщепление HCl с образованием 2-хлорбутадиена-1,3 и диаллилизоцианурата.

Ранее нами было показано [1], что при взаимодействии γ-хлоркротилдиаллилизоцианурата (I) с концентрированной серной кислотой имеет место реакция сернокислотного гидролиза, однако выделить соответствующее карбонильное соединение не удалось. В настоящем сообщении приведены данные по окислению γ-хлоркротилдиаллилизоцианурата с помощью марганцевокислого калия и по его взаимодействию со спиртовым раствором едкого кали. Показано, что в первом случае образуется ожидаемая трикарбоновая кислота (II), а во втором—N-аллил-N′-γ-хлоркротилмочевина (III).

Последняя реакция протекает аналогично расщеплению трискарбэтоксиметилизоцианурата при его взаимодействии с водным раствором едкого натра [2].



Строение полученных соединений подтверждено данными ИК спектроскопии.

Бромирование γ-хлоркротилдиаллилизоцианурата в обычных условиях бромирования олефинов [3] протекает трудно и не приводит к получению индивидуальных продуктов реакции.

С целью получения новых смешанных аллилизоциануратов нами изучалась реакция натриевой соли диаллилизоцианурата (IV) с рядом галоидов аллильного типа—кротилхлоридом и бромидом, γ-хлоркротил-, γ-метилкротил-, циннамил-, металлилхлоридами, а также с 3,4-дихлорбутеном-1. За исключением последнего, изучаемые галоидные соединения вступают в реакцию нуклеофильного замещения, образуя соответствующие диаллил(замещенный аллил)изоцианураты. В случае 3,4-дихлорбутена-1 имеет место отщепление HCl с образованием 2-хлорбутадиена-1,3 и диаллилизоцианурата, подобно взаимодействию тринатриевой соли циануровой кислоты с этим же хлоридом [4].

Экспериментальная часть

Исходные кротил- и γ-метилкротилхлориды получены гидрохлорированием бутадиена и изопрена [5], соответственно, циннамилхлорид—гидрохлорированием коричного спирта [6].

Индивидуальность и чистота синтезированных смешанных аллилизоциануратов проверены ГЖХ на хроматографе ЛХМ-8МД (детектор—катарометр, колонка—силиконовое масло Е-30, газ-носитель—водород, 50 *мл/мин*, температура 140°). ИК спектры записаны на спектрофотометре UR-20.

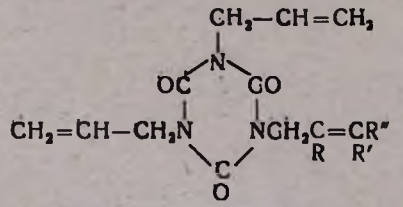
Превращения γ-хлоркротилдиаллилизоцианурата (I). а) *Окисление.* К 3 *г* I прибавляют по каплям раствор 15 *г* $KMnO_4$ в 180 *мл* воды. Реакционную смесь перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане 2,5 часа, после чего обесцвечивают прибавлением метанола. Осадок MnO_2 отфильтровывают и подкисляют соляной кислотой. Выпавшие после охлаждения кристаллы трискарбоксиметилизоцианурата отфильтровывают, сушат на воздухе. Вес 1,3 *г* (43,3%), т. пл. 298—300° (из воды). Найдено %: N 13,49. $C_9H_9N_3O_9$. Вычислено %: N 13,86.

б) Щелочное расщепление. Раствор 3 *г* I и 2,5 *г* KOH в 30 *мл* этанола кипятят с обратным холодильником 8 час. Оставляют на ночь, после чего прибавляют воду и экстрагируют эфиром. Остаток—густая масса, которая через несколько дней кристаллизуется. Кристаллы N-аллил-N′-γ-хлоркротилмочевины промывают петролейным эфиром и сушат на воздухе. Вес 0,8 *г* (40%), т. пл. 43—45°. Найдено %: C 51,33; H 7,35; Cl 18,38. $C_8H_{13}ClN_2O$. Вычислено %: C 50,93; H 7,00; Cl 18,83. ИК спектр, $см^{-1}$: 1635 (CO); 3052; 3094 (валентные колебания C—H в $-\overset{H}{C}=\overset{|}{C}-$); 3298 (NH).

Диаллил(замещенный аллил)изоцианураты. Смесь 11,6 *г* (0,05 моля) натриевой соли диаллилизоцианурата [7], 0,7 *г* порошкообразного ед-

Таблица

Смешанные аллилизоцианураты V—VIII



Соединение	R	R′	R″	Выход, %		Т. пл., °С	Т. кип., °С/*мм*	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %		
				в случае хлорида	в случае бромида					C	H	N	C	H	N
V	H	H	CH_3	51,0	68,0	—	155/3	1,4990	1,2010	59,10	6,20	15,70	59,31	6,46	15,97
VI	H	CH_3	CH_3	70,0	—	—	198/5—6	1,5550	1,2371	60,13	6,62	15,35	60,63	6,92	15,15
VII	H	H	C_6H_5	80,5	—	63	—	—	—	66,00	5,92	12,48	66,43	5,89	12,90
VIII	CH_3	H	H	50,1	—	—	160/5	1,1201	1,5060	59,06	6,88	15,93	59,31	6,46	15,97

кого кали и 0,05 моля замещенного аллилгалоида в 20 *мл* ДМФА нагревают с обратным холодильником при 70° в течение 1 часа в случае γ-метилкротил- и циннамилхлоридов и 2 час. в случае остальных галоидаллилов. Выпавший осадок хлористого натрия отфильтровывают, из фильтрата отгонкой удаляют ДМФА; жидкий остаток перегоняют в вакууме, кристаллический перекристаллизовывают из этанола. Выход и характеристика синтезированных соединений приведены в прилагаемой таблице. ИК спектры, $см^{-1}$: 1705—1710 (CO), 1640 ($HC=CH_2$).

Взаимодействие натриевой соли диаллилизоцианурата с 3,4-дихлорбутеном-1. Смесь 11,6 *г* натриевой соли диаллилизоцианурата и 6,2 *г* (0,05 моля) 3,4-дихлорбутена-1 в 20 *мл* ДМФА нагревают при 78—80° в течение 8 час. Осадок NaCl отфильтровывают: в фильтрате обнаружен хлоропрен (ГЖХ). Фильтрат выпаривают досуха. Остаток представляет собой диаллилизоцианурат, вес 8,5 *г*, т. пл. 142—144° (из этанола); проба смешения с известным образцом не дает депрессии температуры плавления, среди продуктов реакции моновинилацетилена не было обнаружено (раствор Иллосвая).

ԽԱՌՆ ԱԼԻԼԱՅԻՆ ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄՆԵՐԸ

Ա. Ն. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ, Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Գ. Ա. ԻՍԱՅԱՆ և Վ. Ն. ԱՆՏՈՆՅԱՆ

Շարունակելով հետազոտությունները ալիլային խմբեր պարունակող իզոցիանուրատների բնագավառում, ուսումնասիրել ենք նախկինում սինթեզված γ-քլորկրոտիլդիալիլիզոցիանուրատի մի շարք փոխարկումներ՝ բրոմացում, օքսիդացում, հիմնային ճեղքում, որոնք հաստատում են այդ միացության կառուցվածքը։

Սինթեզել ենք նաև նույն շարքի նոր միացություններ՝ կրոտիլ-, γ-մեթիլկրոտիլ-, ցինամիլ-, մեթալիլդիալիլիզոցիանուրատներ, փոխադրելով դիալիլիզոցիանուրատի նատրիումական աղը համապատասխան ալիլային քլորիդների հետ դիմեթիլֆորմամիդի միջավայրում։

Ցույց է տրված, որ դիալիլիզոցիանուրատի նատրիումական աղի և 3,4-դիքլորբուտեն-1-ի փոխազդեցության դեպքում նուկլեոֆիլ տեղակալում տեղի չի ունենում՝ պոկվում է HCl քլորիդից և առաջանում են 2-քլորբուտադիեն-1,3 և դիալիլիզոցիանուրատ։

SYNTHESIS AND TRANSFORMATION OF ALLYLISOCYANURATES CONTAINING DIFFERENT GROUPS

A. N. HAYRAPETIAN, H. T. YESSAYAN, G. A. ISSAYAN and V. N. ANTONIAN

Some transformations of earlier synthesised γ-chlorocrotyldiallylisocyanurate have been carried out and new representative of this series

have been obtained by the interaction of allyl chlorides with the diallylisocyanurate salt. It has been shown that in the case of interaction of the latter with 3,4-dichlorobuten-1 elimination of hydrogen chloride takes place with the formation of 2-chlorobutadiene-1,3 and diallylisocyanurate.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Т. Есаян, А. Н. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян,* Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
2. *Th. Frazier, Ed. Little, B. E. Loyd,* J. Org. Chem., 25, 1944 (1960).
3. Общий практикум по органической химии, перевод с немецкого под ред. А. Н. Коста. Изд. «Мир», М., 1965, стр. 242.
4. *Г. Т. Есаян, Л. А. Нерсесян, С. Л. Закоян, Г. А. Исаян, Ж. А. Оганесян,* Арм. хим. ж., 30, 1012 (1977).
5. *H. E. Ramsden, J. Ambrose,* Пат. ФРГ 1117107 (1961); [С. А., 58, 2369 (1963)].
6. *J. F. Norris, H. B. Taylor,* J. Am. Chem. Soc., 46, 753 (1924).
7. *Л. И. Човник, З. Н. Пазенко, К. А. Корнев, К. К. Хоменкова,* ЖОрХ, 1, 1742 (1965).