

## О РЕАКЦИИ 1,3-ДИАЛЛИЛИЗОЦИАНУРАТА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

М. Л. ЕРИЦЯН и Р. А. КАРАМЯН

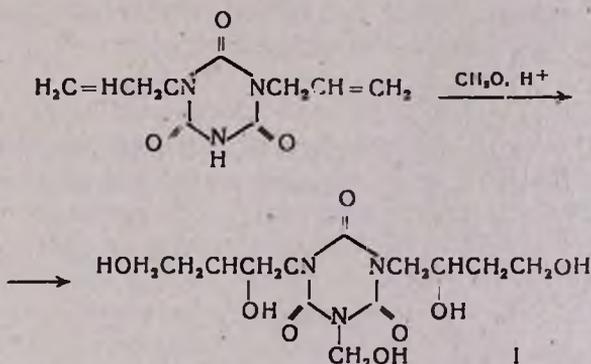
Государственный научно-исследовательский и проектный  
институт полимерных клеев, Кировакан

Поступило 22 VI 1979

Исследована реакция 1,3-диаллилизотиоцианурата с формальдегидом. В результате получен 1,3-ди(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурат. Получены производные изоциануровой кислоты с концевыми карбоксильными группами при взаимодействии 1,3-ди(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурата с ангидридами двухосновных ароматических и алифатических кислот.

Библ. ссылок 10.

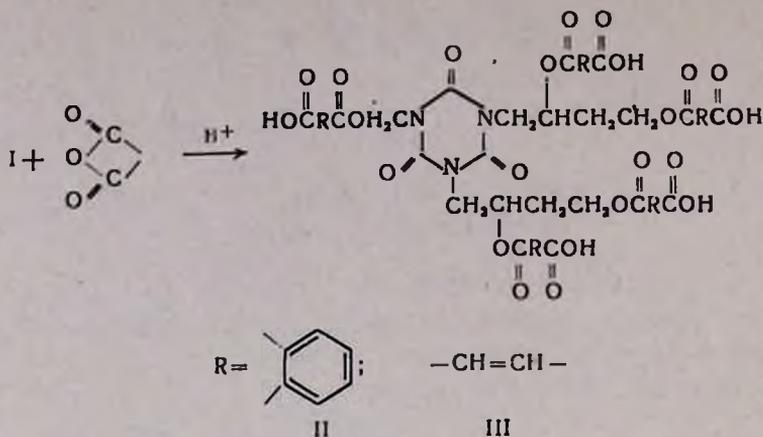
Реакции алкенов с формальдегидом исследованы рядом авторов [1—7]. В настоящей работе описано взаимодействие 1,3-диаллилизотиоцианурата (ДАИЦ) с формальдегидом в присутствии концентрированной серной кислоты. Установлено, что при реакции ДАИЦ с формальдегидом имеет место не только реакция Принса, но и электрофильное замещение у атома азота.



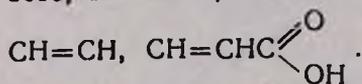
В ИК спектрах I имеются полосы поглощения в областях 763, 1040—1160, 1340, 1370—1420, 3250  $\text{см}^{-1}$ , характерные для изоциануратного кольца, первичных и вторичных спиртовых групп.

Исследуя реакцию аллилизотиоцианурата с формальдегидом в присутствии кислот при 40—180°, авторы [7] получили смесь продуктов, содержащих различные функциональные группы. Химическим анализом [8] показано отсутствие ацетальных групп в продукте реакции. В ИК спектрах вещества не обнаружены полосы поглощения в областях 1150—1200 и 1450—1470  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие изопропиловой группе.

В дальнейшем при взаимодействии продукта I с ангидридами двухосновных кислот получены сложные эфиры с концевыми карбоксильными группами.



В ИК спектрах II обнаружены полосы поглощения в областях 763, 785, 1490, 1600, 1700, 1760  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие изоциануратному кольцу,  $\text{COOH}$ , дизамещенному бензольному кольцу, для продукта III—763, 840, 3010, 1718  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие группам изоциануратного кольца,



### Экспериментальная часть

1,3-Диаллилизизоцианурат получен по методике [9]. Малейновый ангидрид очищен сублимацией, т. пл. 60°, фталевый ангидрид использовался марки «х. ч.» Дихлорэтан очищен по методу [10].

*1,3-ди(2',4'-Диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурат (I)*. В 100 мл дихлорэтана (ДХЭ) растворяют 48 г параформа и добавляют 25 мл 98% ( $d=1,834$ ) серной кислоты. Перемешивая при 45—50°, постепенно добавляют 43 г ДАИЦ и проводят реакцию при той же температуре 5 ч. Затем охлаждают, отгоняют растворитель и полученную смолу нейтрализуют водным раствором бикарбоната натрия до pH 5. После фильтрации и отгонки воды светло-коричневую массу обрабатывают этиловым спиртом, фильтруют и из фильтрата отгоняют этиловый спирт. Высоковязкую светло-коричневую массу растворяют в ДМФА (для полного удаления параформа), фильтруют, из фильтрата отгоняют ДМФА, выделяя высоковязкий продукт светло-коричневого цвета, сушат в вакууме при 35°/15 мм, выход 65%. При хранении вещество переходит в аморфное состояние с т. пл. 74,5—75°. Найдено %: С 42,5; Н 5,9; N 12,0.  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_8$ . Вычислено %: С 42,9; Н 5,9; N 12,5:

*1,3-Дибутил(2',4'-дикарбоксифенилбутил)-5-метилендикарбоксифенилизизоцианурат (II)*. 0,015 моля 1,3-ди-(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурата и 0,164 моля фталевого ангидрида растворяют в 50 мл ДМФА и прибавляют в качестве катализатора 1 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d=1,834$ ). Реакцию проводят при 85—90° в течение 5—6 ч при интенсивном перемешивании. Отгоняют ДМФА, продукт осаждают водой, осадок сушат и растворяют в этиловом спирте. После отгонки этилового спирта

выделяют кристаллическое вещество светло-коричневого цвета, сушат в вакууме 50°/15 мм. Выход 65,4%, т. пл. 222,5—223. Найдено %: С 58,6; Н 3,5; N 3,3.  $C_{52}H_{41}N_3O_{23}$ . Вычислено %: С 58,6; Н 3,8; N 3,9.

*1,3-Дибутил(2',4'-дикарбоксиэтиленбутил)-5-метилендикарбоксиэтиленизоцианурат (III)*. В 30 мл ДМФА растворяют 0,23 моля 1,3-ди-(2',4'-диоксибутил)-5-оксиметилизоцианурата, 0,23 моля малеинового ангидрида и добавляют 1 мл конц.  $H_2SO_4$  ( $d=1,834$ ). Реакцию проводят при 85—90° в течение 5—6 ч с перемешиванием. Отгоняют ДМФА, осадок неоднократно промывают дистиллированной водой, сушат в вакууме 50°/15 мм, получают вещество светло-коричневого цвета. Выход 67%, т. пл. 202—203°. Найдено %: С 46,24; Н 4,3; N 4,9.  $C_{33}H_{31}N_3O_{23}$ . Вычислено %: С 46,4; Н 3,75; N 3,1.

### 1,3-ԴԻԱԼԿԻԼԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏԻ ՓՈԽԱԶԴԻՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՖՈՐՄԱԼԴԵԶԻԴԻ ՀԵՏ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ և Ռ. Ա. ԿԱՐԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է Պրինսի ռեակցիան սիմ-տրիազինային սխեմաների համար: Արդյունքում ստացվել է 1,3 դի-(2,4-դիօքսիբուտիլ)-5-օքսիմեթիլիզոցիանուրատ: Ուսումնասիրվել է նաև նրա ռեակցիան երկհիմն թթուների արոմատիկ և ալիֆատիկ անհիդրիդների հետ:

### INTERACTION OF 1,3-DIALLYLISOCYANURATE WITH FORMALDEHYDE

M. L. ERITZIAN and R. A. KARAMIAN

The Prince reaction has been adopted to the system of triazines.

As a result of it 1,3-di-(2',4'-dioxybutyl)-5-oxymethylisocyanurate has been obtained. Its interaction has been studied with aromatic and aliphatic dibasic acid anhydrides.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. И. Фарберов, Б. Ф. Уставщиков, ЖОХ, 11, 2071 (1955).
2. Б. Н. Бабилев, Е. П. Тепеницина, М. И. Ферберов, Кин. и кат., 9, (1968).
3. М. Г. Сафаров, В. И. Израелянц, Н. Г. Нигмагулин, ЖОрХ, 10, 1365 (1964).
4. Л. Х. Фрейдлин, В. З. Шарф, В. И. Хейцен, Г. К. Опарина, В. И. Борисова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 514.
5. В. З. Шарф, Л. Х. Фрейдлин, В. И. Хейцен, М. К. Бычкова, М. Г. Кошлевич, В. В. Якубенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 1633.
6. М. Г. Сафаров, Н. Г. Нигмагулин, У. Г. Ибамулин, С. С. Рафиков, ДАН, 236, 135 (1977).
7. Яп. пат. № 50—30079 (1975).
8. И. П. Посев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 89.
9. Пат. ГДР кл. 12Р, 10/05 (СО7Г) № 51858 (1968).
10. Общий практикум по органической химии, под ред. А. Н. Коста, Изд. «Мир», М., 1965.