Армянский химический журнал, т. 36, № 2, стр. 116—120

УДК 547.87+547.26+547.20.02.26+678.68

ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ С КОНЦЕВЫМИ ЭПОКСИДНЫМИ ГРУППАМИ

М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН и Н. П. ЕРИЦЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт полимерных клеев им. Э. Л. Тер-Газаряна, Кировакан

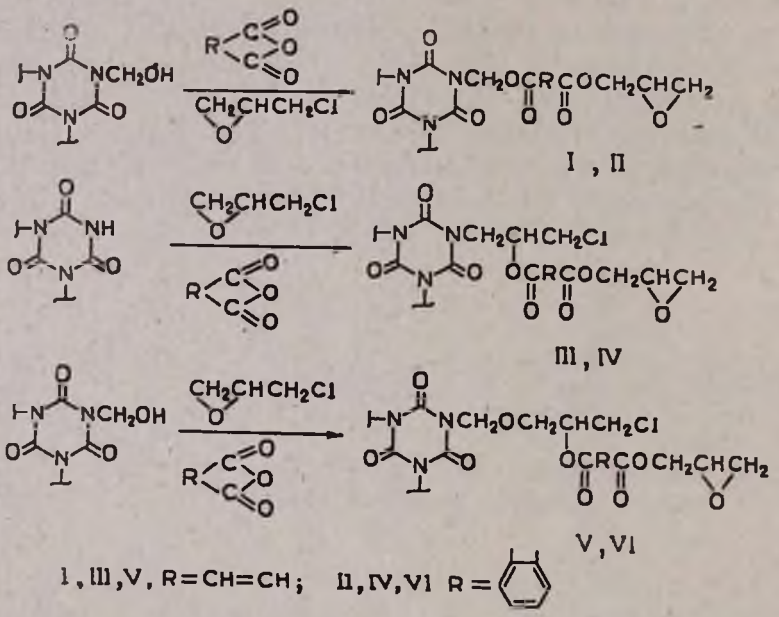
Поступило 24 IV 1980

Получен ряд реакционноспособных производных изоциануровой кислоты с концевыми эпоксидными группами. Показана возможность их использования в качестве основы клеев конструкционного назначения.

Табл. 1, библ. ссылок 7.

Реакционноспособные производные изоциануровой кислоты нашли применение в клеях [1, 2].

Целью настоящей работы является получение производных изоциануровой кислоты с концевыми эпоксидными группами, которые могут быть использованы не только как основы при создании клеев конструкционного назначения, но и в качестве модификаторов полимеров и смол.



I, II

III, IV

V, VI

I, III, V, R = CH=CH; II, IV, VI R =

Производные изоциануровой кислоты I—VI использованы как адгезивы для склеивания субстратов из стали ст. 3. В качестве отвердителя использован малеиновый ангидрид (МА).

Отверждение клеев проводилось в течение 2—2,5 *ч* при 150—200° (табл.).

Таблица

Режим склеивания субстратов из стали (ст. 3) и их прочностные характеристики на отрыв

Наименование продукта	Прочность склеивания ($кг/см^2$) при отверждении (°С)		
	150	180	200
I	150	200	167
II	230	250	240
III	200	205	210
IV	250	293	240
V	210	250	220
VI	260	350	270

Оптимальное соотношение $\frac{\text{адгезив}}{\text{МА}} = 3{,}3 : 1$

Скорость отверждения синтезированных нами продуктов в 4—6 раз выше таковых известных эпоксидных смол, выпускаемых отечественной промышленностью [3].

Экспериментальная часть

МА, эпихлоргидрин (ЭХГ) и фталевый ангидрид (ФА) использован марки «х. ч.». 1,3,5-Триметилолизоцианурат получен по известной методике [4, 5].

Продукты I—VI исследованы методом ИК спектроскопии на приборе UR-20 в вазелиновом масле и элементным анализом. Эпоксидная группа определена по методике [6], молекулярный вес продуктов—методом эбулиоскопии [7]. В качестве растворителя использован диоксан.

Продукт I. К 21,9 *г* (0,1 моля) 1,3,5-триметилолизоцианурата при 45—60° в течение 20—30 *мин* прибавляют 29,4 *г* (0,3 моля) МА. Затем прибавляют 78,3 *мл* (1 моль, $d=1{,}18$) ЭХГ, 0,52 *г* (0,013 моля) NaOH и при 115° перемешивают 3—4 *ч*. При 55—60° прибавляют 16 *г* (0,4 моля) NaOH в течение 1,5—2 *ч*. Реакционную смесь фильтруют и из фильтрата под вакуумом (1,5—2 *мм рт ст*) при 55—60° отгоняют непрореагировавший ЭХГ. Желтый высоковязкий продукт неоднократно промывают дистиллированной водой, этиловым спиртом, хлороформом и сушат при 10 *мм рт ст* и температуре 55—60°. Выделяют 49,032 *г* (72%) продукта светло-желтого цвета, т. пл. 72,3—73°. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 763 (изоциануратное кольцо), 860, 900, 1260 (—CH(O)—CH_2), 1720 (C(=O)O), 1290, 1445, (—CH_2—). Найдено %: C 47,47; H 3,56; N 4,0; —CH(O)—CH_2 18,6. $C_{27}H_{28}N_3O_{18}$. Вычислено %: C 57,57; H 3,96; N 6,16; —CH(O)—CH_2 19,94, $M_{расч.}=681{,}0$; $M_{эксп.}=675{,}3$.

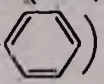
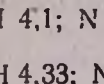
Продукт II. 21,9 *г* (0,1 моля) 1,3,5-триметилолизоцианурата при 45—60° растворяют в 50 *мл* диметилформамида (ДМФА) и постепенно добавляют 14,4 *г* (0,3 моля) ФА. Нагревание продолжают в течение 3—4 *ч*. Прибавляют 78,3 *мл* (1 моль, $d=1{,}18$) ЭХГ и 0,52 *г* (0,13 моля) NaOH и при 115° снова нагревают 3,5—4 *ч*. Затем прибавляют 16 *г* (0,4 моля) NaOH и нагревают 1,5—2 *ч* при 55—60°. Реакционную смесь фильтруют и из фильтрата под вакуумом (1,3—2 *мм рт ст*) при 70—75° отгоняют ДМФА и непрореагировавший ЭХГ. Остаток обрабатывают дистиллированной водой, этиловым, а затем метиловым спиртом, сушат под вакуумом (10 *мм рт ст*) при 55—60° и выделяют 61,325 *г* (75%) продукта светло-желтого цвета, т. пл. 85°. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 763 (изоцианурат ное кольцо), 1600, 1490, 1020, , 860, 900, 1260 (—CH—CH_2), 1720 , 1445 (—CH_2—). Найдено %: C 56,1; H 3,56; N 4,9; —CH—CH_2 15,31. $C_{39}H_{33}N_3O_{18}$. Вычислено %: C 56,31; H 3,97; N 5,05; —CH—CH_2 15,52. $M_{расч.}=831{,}0$; $M_{эксп.}=824{,}0$.

Продукт III. 12,9 *г* (0,1 моля) циануровой кислоты, 107,3 *мл* (1,5 моля) ЭХГ, 0,148 *г* (0,013 моля) тетраметиламмонийхлорида при 115° перемешивают 4,5—5 *ч*. Постепенно добавляют 29,4 *г* (0,3 моля) МА, через 1,5—2 *ч* температуру реакционной среды доводят до 60—65° и постепенно добавляют 16 *г* (0,4 моля) NaOH. Перемешивание продолжают еще 1,5—2 *ч*. Реакционную смесь фильтруют и из фильтрата под вакуумом (1,5—2 *мм рт ст*) при 55—60° отгоняют непрореагировавший ЭХГ. Высоковязкую массу промывают дистиллированной водой, этиловым спиртом, хлороформом и сушат при 10 *мм рт ст* и температуре 55—60°. Выход 59,058 *г* (68%), т. пл. 89—100°. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 763 (изоцианурат ное кольцо), 860, 900, 1260 (—CH—CH_2), 810 (—CH=CH—), 695 (CH_2Cl), 1720 , 1290, 1445 (—CH_2—). Найдено %: C 45,4; H 4,0; N 4,6; CH—CH_2 14,58. $C_{33}H_{36}O_{18}Cl_3$. Вычислено %: C 45,59; H 4,14; N 4,83; CH—CH_2 14,88. $M_{расч}=868{,}5$, $M_{эксп}=859{,}0$.

Продукт IV. Аналогично III при 115° вместо МА добавляют 44,4 *г* (0,3 моля) ФА. После удаления по описанному способу непрореагировавшего ЭХГ продукт обрабатывают и сушат как II. Выделяют продукт коричневого цвета. Выход 71,295 *г* (70%), т. пл. 92—93°. ИК спектр, ν, *см*$^{-1}$: 763 (изоцианурат ное кольцо), 1490, 1020, , 695 (CH_2Cl), 1720 и 1290, 1445 (—CH_2—). Найдено %: C 52,9; H 4,0; N 3,95; —CH—CH_2 12,3. $C_{45}H_{45}N_3O_{18}Cl_3$.

Вычислено %: C 53,1; H 4,16. N 4,16; $-CH-CH_2$ (O) 12,66. $M_{расч.}=1018,5$; $M_{эксп.}=1009,8$.

Продукт V. Смесь 21,9 *г* (0,1 моля) 1,3,5-триметилолизоцианурата, 108,3 *мл* (1,5 моля, $d=1,18$) ЭХГ и 148 *г* (0,013 моля) тетраметиламмонийхлорида нагревают при 115° 4,5—5 *ч*. Прибавляют 29,4 *г* (0,3 моля) МА и далее процесс ведут аналогично продукту III. После сушки получают продукт желтого цвета, выход 72,846 *г* (76%), т. пл. 89°. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 763 (изоциануратное кольцо), 810 (—CH=CH—), 695 (CH_2Cl), 1290, 1445 ($-CH_2-$) и 1130 ($-CH_2OCH_2-$). Найдено %: C 45,1; H 4,19; N 4,2; $-CH-CH_2$ (O) 13,1. $C_{36}H_{42}N_3O_{21}Cl_3$. Вычислено %: C 45,05; H 4,38; N 3,38; $CH-CH_2$ (O) 13,46. $M_{расч.}=958,5$; $M_{эксп.}=952,2$.

Продукт VI. Аналогично V при 115° прибавляют 44,4 *г* (0,3 моля) ФА. Все остальные операции проводят как при получении IV. После сушки выделяют светло-коричневое вещество. Выход 86,463 *г* (78%), т. пл. 78°. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 763 (изоциануратное кольцо), 860, 900, 1260 ($-CH-CH_2$ (O)), 1490, 1020 (), 695 (CH_2Cl), 1720 (), 1290, 1445 ($-CH_2-$) и 1130 ($-CH_2OCH_2-$). Найдено %: C 51,6; H 4,1; N 3,39; $-CH-CH_2$ (O) 11,4. $C_{48}H_{48}N_3O_{21}Cl_3$. Вычислено %: C 51,96; H 4,33; N 3,78; $-CH-CH_2$ (O) 11,64. $M_{расч.}=1108,5$; $M_{эксп.}=1100,0$.

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱԹԹՎԻ ԱՄԱՆՑՅԱԼՆԵՐ ԾԱՅՐԱՅԻՆ ԷՊՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐՈՎ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ռ. Ա. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Ն. Պ. ԵՐԻՑՅԱՆ

Սինթեզվել է իզոցիանուրաթթվի մի շարք ռեակցիոնունակ ածանցյալներ ծայրային էպօքսիդային խմբերով։

Ցույց է տրված նրանց կիրառման հնարավորությունը որպես հումք կոնստրուկցիոն սոսինձներում։

EPOXY TERMINATED ISOCYANURIC ACID DERIVATIVES

M. L. ERITSIAN, R. A. KARAMIAN and N. P. ERITSIAN

A series of reactive isocyanuric acid derivatives with epoxy terminal groups have been synthesized. The possibilities of their use as raw materials in structural adhesives have been shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Л. Ерицян, Р. А. Карамян, С. М. Габриелян.* Авт. свид. СССР № 721428 (1979). Бюлл. изобр. № 10 (1980).
2. *М. Л. Ерицян, Р. А. Карамян,* Авт. свид СССР № 717049 (1979), Бюлл. изобр. № 7 (1980).
3. *Д. А. Кардашов,* Синтетические клен, Госхимиздат, М., 1976, стр. 90.

4. *M. Kucharski, E. Rokaszewski,* „Chem. Stosow", 18, 451 (1974); РЖХим, 1975, 5Н177.
5. Англ. пат. 1286684, CA, 73,, 78355 № 1970.
6. *Л. П. Лосев, О. Я. Фефотова,* Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат,, М., 1962, стр. 97.
7. *С. Р. Рафиков, П. А. Павлова, И. И. Твердохлебова,* Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1963, стр. 210.

Армянский химический журнал, т. 36, № 2, стр. 120—123

УДК 547.298.2

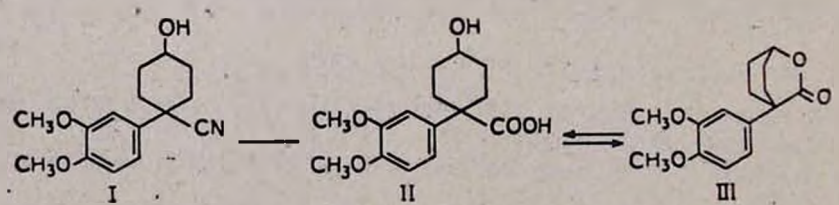
ПРОИЗВОДНЫЕ ФЕНОЛОКИСЛОТ

XXXIV. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АМИНОЭФИРОВ 1-(3,4-ДИМЕТОКСИФЕНИЛ)-4-ГИДРОКСИЦИКЛОГЕКСАН-1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

А. А. АГЕКЯН, Л. Ш. ПИРДЖАНОВ и Э. А. МАРКАРЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

Омылением нитрила 1-(3,4-диметоксифенил)-4-гидроксициклогексан-1-карбоновой кислоты (I) получена соответствующая кислота II. Взаимодействием натриевой соли кислоты с диалкиламиноалкилхлоридами синтезированы аминоэфиры VI.
Библ. ссылок 6.

Аминоэфиры арилциклоалканкарбоновых кислот обладают высокой биологической активностью [1—3]. В настоящей работе описан синтез аминоэфиров, содержащих свободную гидроксильную группу в циклоалкановом фрагменте. Необходимая для осуществления синтеза 1-(3,4-диметоксифенил)-4-гидроксициклогексан-1-карбоновая кислота получена омылением нитрила I [4] в этиленгликоле. Поскольку не исключалась возможность *цис-* и *транс-* расположения функциональных групп в циклогексане [5], то для разделения этих форм и количественной оценки их содержания в смеси кислоту II подвергли ацетилированию уксусным ангидридом в присутствии пиридина. Однако в результате реакции количественно был получен лактон III, который мог образоваться только из соответствующей *цис*-формы. Обнаружить наличие *транс-* кислоты нам не удалось. Щелочным омылением в этиленгликоле из III получена *цис*-кислота, которая оказалась идентичной кислоте II, полученной омылением нитрила I.