

SYNTHESIS OF NEW 1-SUBSTITUTED INDOLES

R. S. VARTANIAN and V. H. MARTIROSSIAN

The synthesis of N-(heteryl-4) phenylhydrazines has been realized and N-(heteryl-4) indoles have been obtained on their basis by means of the Fisher reaction.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Вартанян, В. О. Мартиросян, Э. В. Власенко, Л. К. Дургарян, А. С. Азизян, Хим.-фарм. ж., 3, 43 (1981).
2. Г. И. Жунгвету, В. А. Будылин, А. Н. Кост, Препаративная химия индола, Изд. «Штиница», Кишинев, 1975, стр. 40.

Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 455—459 (1985 г.)

УДК 547.491.8+547.491.8(088.8)+547.461.4+547.715

НОВЫЕ ДИАЛЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Л. ЕРИЦЯН и Р. А. КАРАМЯН

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

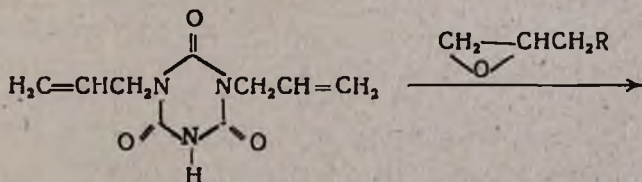
Поступило 7 IX 1983

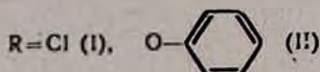
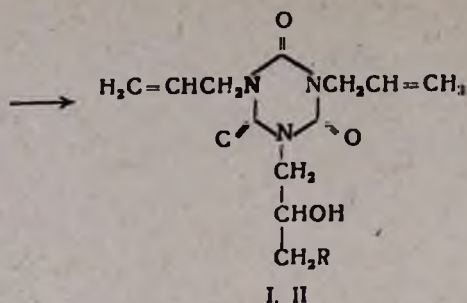
Осуществлено взаимодействие диаллилизотиоцианурата с эпоксидными соединениями. Реакцией полученных продуктов с ангидридами кислот синтезированы новые диаллильные производные изоциануровой кислоты с конечными карбоксильными и эпоксидными группами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 6.

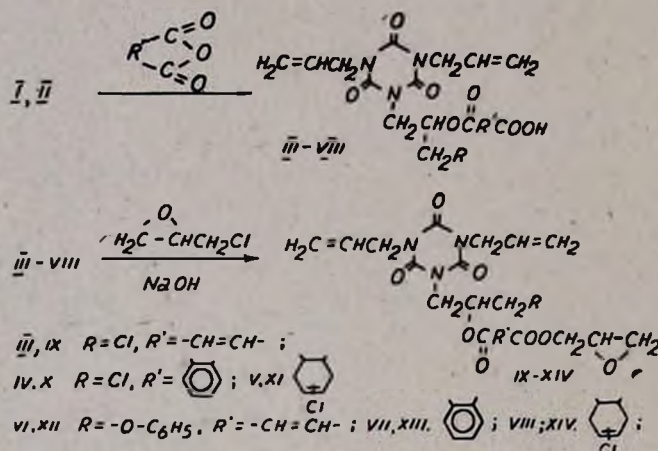
В последние годы опубликовано много работ [1—3] по синтезу аллильных мономеров, содержащих сим-триазинные циклы. Интерес к этим мономерам вызван тем, что полимерные материалы и композиции на их основе отличаются улучшенными физико-механическими, тепло- и морозостойкими показателями.

С целью создания новых мономеров указанного типа в настоящей работе проведено взаимодействие диаллилизотиоцианурата с эпихлоргидрином и фенилглицидиловым эфиром в присутствии тетраметиламмоний хлорида в качестве катализатора в интервале 110—125°.





Полученные продукты I и II под действием ангидридов двухосновных кислот в массе при 80—110° переведены в соединения с концевыми карбоксильными группами, которые использованы для получения диаллильных производных изоциануровой кислоты, содержащих оксирановые группы.



Продукты I—XIV идентифицированы данными ИК спектров. Данные элементного анализа и физико-химические характеристики полученных соединений приведены в таблице.

Экспериментальная часть

ИК спектры снимались на приборе UR-20 в интервале 400—4000 см⁻¹.

Эпихлоргидрин (ЭХГ), фенилглицидиловый эфир (ФГЭ), малеиновый ангидрид (МА), фталевый ангидрид (ФА), хлортетрагидрофталевый ангидрид (ХТГФА) использовали марки «х. ч.», 1,3-диаллилизотиоцианурат (ДАИЦ) получали по методике [4]. Молекулярные массы продуктов определялись методом криоскопии [5]. В качестве растворителя использован диоксан (K=4,63). Функциональные группы—ОН, —COOH, —CH—CH₂ определялись титрованием согласно методикам [6].

N-Замещенные диаллильные производные изоциануровой кислоты I—XIV

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Т. пл., °C	n_D^{20}	С, %	N, %	H, %	Cl, %	Мол. массы	
				найденно вычислено	найденно вычислено	найденно вычислено	найденно вычислено	найденно	вычислено
I	763, 935, 680, 3420	—	1,5250	47,50/47,76	13,81/13,93	5,10/5,30	11,54/11,77	290	301,5
II	763, 935, 3420, 1240	—	1,5420	60,03/60,17	11,30/11,42	5,57/5,55	—	330	359
III	763, 935, 1700, 1720, 2980, 840, 680	—	1,6435	47,85/48,03	10,30/10,513	4,34/4,50	8,5/8,89	350	383,5
IV	763, 935, 1730, 800, 1700, 1200, 680	—	1,6340	53,10/53,39	9,15/9,34	4,20/4,45	7,51/7,89	460	449,5
V	763, 675, 935, 1700 1720, 705, 675	—	—	49,05/49,28	8,45/8,62	4,35/4,42	14,28/14,38	500	484
VI	763, 935, 1725, 3000, 850, 1250	—	1,5338	57,65/57,77	9,05/9,19	4,95/5,03	—	430	457
VII	763, 935, 1700, 810, 1240, 1500	$70 \pm 0,5$	—	61,40/61,54	8,05/8,28	4,75/4,93	—	520	507
VIII	763, 935, 1720, 1235 710	$71 \pm 0,5$	—	57,10/57,30	7,53/7,71	4,78/4,96	6,30/6,52	560	541
IX	763, 935, 1718, 3000, 860, 900, 1260, 680	$72 \pm 0,5$	—	49,85/50,05	9,03/9,22	4,65/4,83	7,54/7,80	430	457
X	763, 935, 1719, 1500, 860, 1260	$65 \pm 0,5$	—	54,43/54,70	8,15/8,31	4,58/4,75	6,90/7,02	490	505
XI	763, 935, 1710, 1260, 860, 705, 1230	—	—	50,50/50,73	7,48/7,72	4,5/4,78	12,87/13,05	520	540
XII	763, 935, 720, 1230, 860, 270	—	1,6420	58,25/68,48	7,90/8,19	5,08/5,26	—	500	513
XIII	763, 935, 720, 1230, 1500, 880, 1260	59—60	—	61,60/61,81	7,23/7,46	4,89/5,15	—	580	563
XIV	763, 935, 1720, 1240, 840, 1260, 675	83,5—84	—	57,78/57,95	6,67/6,99	5,03/5,29	5,64/5,91	570	597

I. Взаимодействие ДАИЦ с ЭХГ. 20,9 г (0,1 моля) ДАИЦ, 2,9 г (0,1 моля) ЭХГ и 0,001 моля тетраметиламмоний хлорида перемешивают при 110—115° 2,5—3 ч. Продукт неоднократно промывают этиловым спиртом и дистиллированной водой, сушат при 40—45° в вакууме (10—15 мм рт ст) 7—8 ч. Продукт светло-желтого цвета, выход I 88%; ОН групп найдено %: 5, 4, вычислено %: 5, 6. Растворяется в сложных эфирах, кетонах, ДМСО, ДМФА и др.

II. Взаимодействие ДАИЦ с ФГЭ. Опыт проводился аналогично предыдущему с нагреванием при 120—125° в течение 1—1,5 ч. Выход II 92%; ОН групп найдено %: 4,5, вычислено %: 4,7. Растворяется в сложных эфирах, ацетоне, ДМФА, ДМСО.

III. При 80—85° 0,1 моля I смешивают с 0,1 моля МА. Через 20—30 мин продукт промывают хлороформом и сушат. Продукт смолообразный, коричневого цвета, выход III 95%; СООН групп найдено %: 11,3, вычислено %: 11,7. Растворяется в кетонах, сложных эфирах, ДМФА, ДМСО.

IV. Взаимодействие 0,1 моля I с 0,1 моля ФА проводят при 100—110° в течение 1—1,5 ч. Продукт неоднократно промывают этиловым спиртом и сушат. Продукт смолообразный, коричневого цвета. Выход 95%; СООН групп найдено %: 9, 8, вычислено %: 10, 01. Растворяется в кетонах, сложных эфирах, ДМСО, ДМФА и др.

V. При 80—85° к 0,1 моля I добавляют 0,1 моля ХТГФА и перемешивают в течение 0,5—1 ч. Затем продукт неоднократно промывают хлороформом и сушат. Продукт аморфный, выход 97%, по-видимому, является смесью изомеров. СООН групп найдено %: 8, 9, вычислено %: 9, 3. Растворяется в кетонах, сложных эфирах, ДМФА, ДМСО.

VI. По 0,1 моля II и МА при 80—85° перемешивают 20—30 мин. Продукт охлаждают, неоднократно промывают хлороформом и сушат. Продукт смолообразный, фиолетового цвета, выход количественный. СООН групп найдено %: 9, 5, вычислено %: 9,3. Растворяется в кетонах, сложных эфирах, ДМФА, ДМСО.

VII. Смесь 0,1 моля II и 0,1 моля ФА нагревают при 100—110° 1,5 ч. Смесь растворяют в ацетоне, фильтруют и из фильтрата отгонкой ацетона выделяют продукт коричневого цвета. Выход 95%; СООН групп найдено %: 8, 5, вычислено %: 8, 9. Растворяется в ацетоне, кетонах, ДМФА, ДМСО.

VIII. При 80—85° к 0,1 моля II добавляют 0,1 моля ХТГФА, перемешивают 0,5 ч. После неоднократной промывки хлороформом и сушки получают аморфный продукт светло-коричневого цвета с выходом 95%, представляющий собой, по всей видимости, смесь изомеров. СООН групп найдено %: 7, 9, вычислено %: 8,3. Растворяется в спиртах, кетонах, ДМСО, ДМФА и др.

IX—XIV. 0,1 моля III (или IV—VIII) и 0,3 моля ЭХГ при 110—112° перемешивают 1,5—2 ч. Затем охлаждают до 55—60° и постепенно добавляют 0,2 моля порошкообразного NaOH. Перемешивание продолжают в течение 0,5—1 ч. Затем фильтруют, из фильтрата отгоняют непрореагировавший ЭХГ. Продукт реакции промывают хлороформом и сушат при 40—45° в вакууме (10—15 мм рт ст) 7—8 ч. Выход продук-

тов 78—85%. Соединения XI—XIV, по всей видимости, являются смесью изомеров. Оксирановые группы в IX—XIV, найдено %: 9,1; 8,0; 6,8; 8,0; 7,2 и 6,8; вычислено %: 9,4; 8,3; 8,0; 8,4; 7,6 и 7,2.

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎՈՒ ՆՈՐ ԴԻԱԼԻԼԱՅԻՆ ԱՇԱՆՅՑԱԼՆԵՐ

Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ և Ռ. Ա. ԲԱՐԱՄՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիալիլիզոցիանուրաթթվի ռեակցիան էպօքսիմիացու-
թյունների և թթուների անհիդրիդների հետ: Արդյունքում ստացված են իզոցիա-
նուրաթթվի նոր դիալիլածանցյալներ ծայրային կարբօքսիլային խմբերով:

NEW DIALLYL DERIVATIVES OF ISOCYANURIC ACID

M. L. ERITSIAN and R. A. KARAMIAN

The reaction of diallylisocyanuric acid with epoxy compounds and acid anhydrides has been studied. As a result of this new diallyl deri-
vatives of isocyanuric acid with terminal carboxylic groups have been
obtained.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. Г. Балицкая, К. К. Хоменкова, К. А. Корнев, ЖОХ, 12, 1421 (1976).
2. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, Г. В. Арутюнян, М. Л. Ерицяն, Л. А. Дасоян, Авт. свид., СССР № 520360 (1976); Бюлл. изобр. № 25 (1976).
3. М. Г. Залинян, В. С. Арутюнян, М. Л. Ерицяն, Л. А. Дасоян, Авт. свид. СССР, № 535372 (1977); Бюлл. изобр. № 42 (1977).
4. Пат. ГДР 51858 (1968), кл. 12р. 10/05 (СО7Г).
5. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперности высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 238.
6. И. П. Лосев, О. Я. Федотова, Практикум по химии высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1962, стр. 89.

Армянский химический журнал, т. 38, № 7, стр. 459—460 (1985 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.711

АНОМАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 5-БЕНЗИЛИДЕНАМИНО-1,3-ДИФЕНИЛПИРАЗОЛА С БЕНЗИЛМЕРКАПТАНОМ

Согласно литературным данным, взаимодействие оснований Шиффа с тиолами приводит к продуктам присоединения [1]. Однако при проведении реакции 5-бензилиденамино-1,3-дифенилпиразола (I) с бензилмеркаптаном нами получен 5-амино-4-[α-(бензилтио)бензил]-1,3-дифс-