

1. Д. Хэм — Сополимеризация, М., Химия, 1971, с. 277.
2. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Ж. В. Карапетян — Арм. хим. ж., 1984, с. 37, № с. 368.
3. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Ж. Н. Терлемезян — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 6, с. 381.
4. А. А. Дургарян, Ж. Н. Терлемезян, Э. А. Киракосян, Г. С. Саркисян — ВМС, 1968, 10А, с. 303.
5. А. А. Дургарян, А. С. Григорян, Г. С. Саркисян — ВМС, 1971, 13А, № 8, с. 1755.
6. А. А. Дургарян, Р. А. Аракелян, Э. А. Бадоян, Р. К. Лулукян — Арм. хим. ж., 1976, т. 29, № 3, с. 266.
7. Макромолекулярные синтезы/под ред. Дж. Эллиотт, М., Мир, вып. 2, 1969, с. 93.
8. А. Вайсбергер, Э. Проскауер — Органические растворители, М., ИЛ, 1958, с. 346.
9. А. М. Торопцева, К. А. Белогородская, В. М. Бондаренко — Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений, Л., Химия, 1972, с. 66, 124.
10. У. Серенсон, Т. Кемпбелл — Препаративные методы химии полимеров, М., ИЛ, вып. 2, 1963, с. 242.
11. И. Талалаева, Г. В. Царева, А. П. Симонов, К. А. Кошечков — Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 638.
12. С. Р. Рафиков, С. А. Павлов, И. И. Твердохлебова — Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. Изд. АН СССР, М., 1963, с. 301.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 733—739 (1990 г.)

УДК 547.491.8+547.491.8(088.8)+547.461.4+547.71

НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ

М. Л. ЕРИЦЯН, Р. А. КАРАМЯН и Т. В. ГАЙКУНИ

Армянский педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Постпило 27 VI 1989

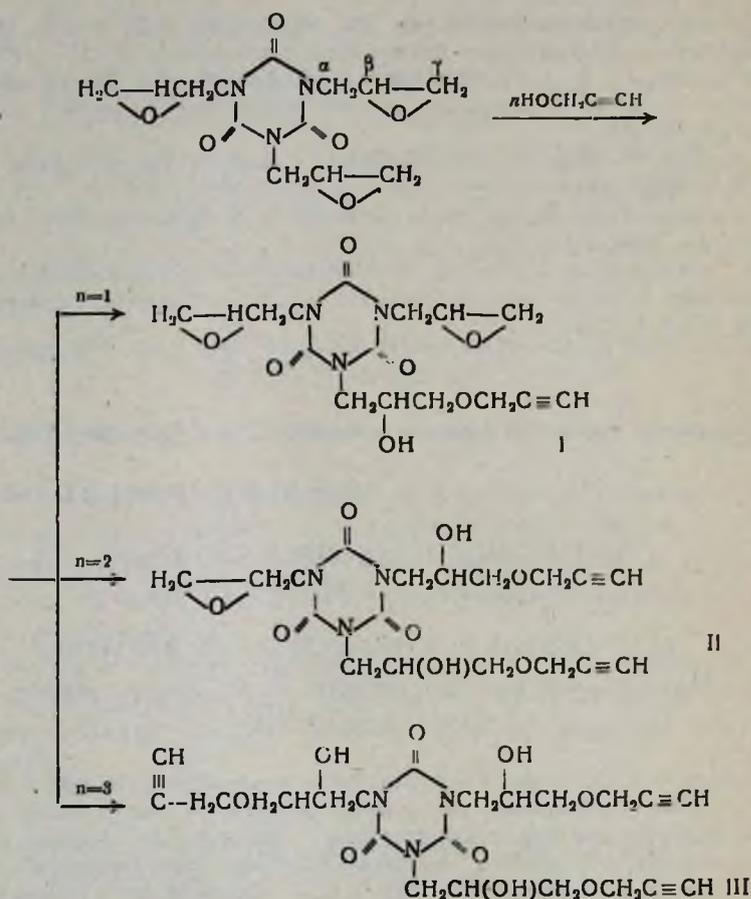
Получены и исследованы новые аллильные и пропаргильные производные изоциануровой кислоты. Показано, что реакция расщепления глицидиловых производных изоциануровой кислоты с пропаргиловым спиртом идет довольно легко и с высоким выходом. Отработаны методики получения этих соединений. Продукты реакции исследованы методами ТСХ, ИК и ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Табл. 1, библиограф. ссылки 9.

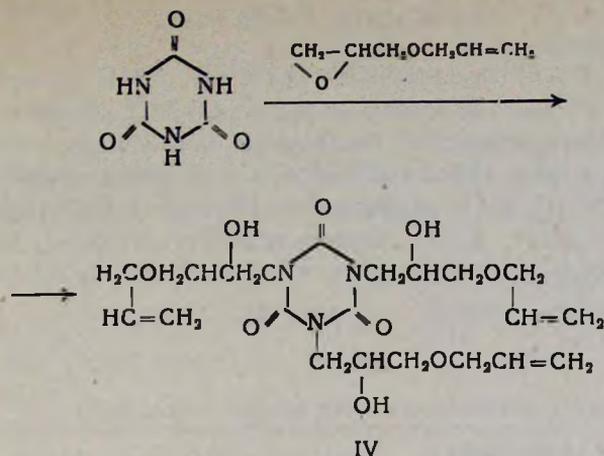
Среди многочисленных производных изоциануровой кислоты особое место занимают ненасыщенные производные. Они не только служат в качестве мономеров при синтезе тепло- и термостойких гомо- и сополимеров [1, 2], но и в качестве сшивателей для полимерных материалов, содержащих кратные связи в полимерной цепи [3]. В работе [4] показана возможность применения гидроксилсодержащих ненасыщенных производных изоциануровой кислоты в области отвердителей для композиций на основе эпоксидных смол; при этом от-

вержденные эпоксидные композиции отличаются превосходными физико-механическими показателями и теплостойкостью. Данное сообщение посвящается синтезу и исследованию новых реакционноспособных ненасыщенных производных изоциануровой кислоты, которые могут служить в качестве модификаторов для композиций.

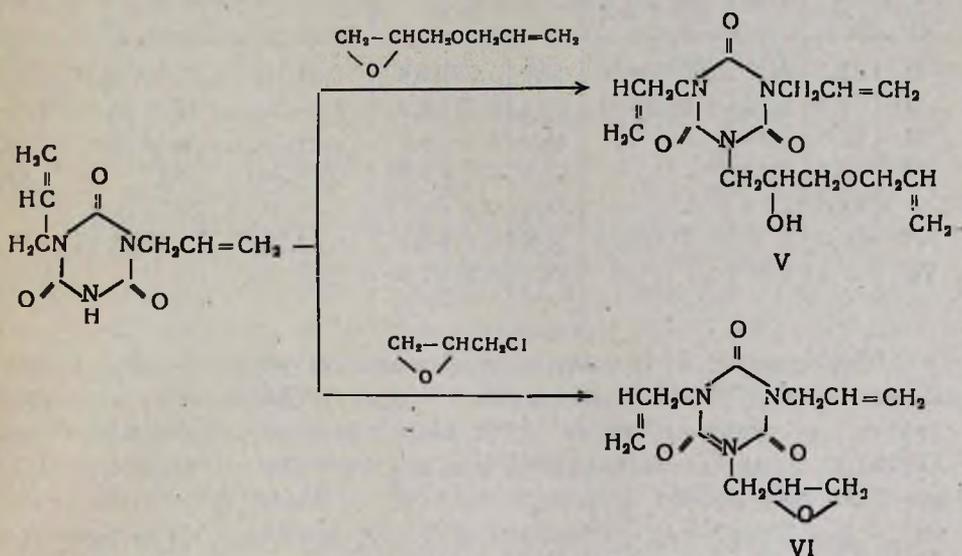
Реакцией 1,3,5-трисглицидилизотиоцианурата и пропаргилового спирта (ПС) в присутствии тетраметиламмонийбромиды получены полифункциональные реакционноспособные соединения. Следует отметить, что раскрытие эпоксидных групп спиртами, катализируемое основанием, идет по С—О связи γ -углерода [5, 6].



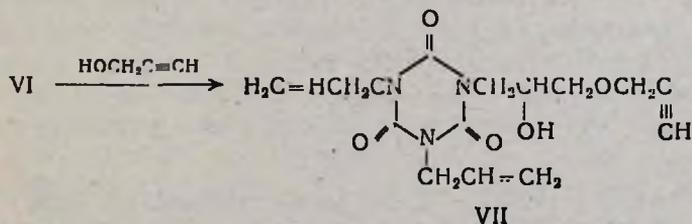
1,3,5-трис-(β -Гидрокси- γ -аллилокси)пропилизотиоцианурат получают взаимодействием изоциануровой кислоты с аллилглицидиловым эфиром (АГЭ).



На основе 1,3-диаллилизотиоцианурата синтезированы следующие соединения:



В дальнейшем, расщепляя эпиксидный цикл соединения VI пропаргиловым спиртом, получено:



Структура соединений I—VII установлена методами ИК, ПМР спектроскопии и элементного анализа.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», ПМР спектры—на приборе «Varian T-60» с рабочей частотой 60 МГц в ДМСО. Индивидуальность синтезированных соединений установлена методом ТСХ на силикагеле марки «Silufol UV-254». Содержание эпоксидных групп в соединениях I, II и IV определено согласно методу [7]. 1,3,5-Трисглицидилизоцианурат, 1,3-диаллилизоцианурат получены согласно [8, 9]. После отгонки- n_D^{20} 1,4310 (ПС), n_D^{20} 1,4450 (АГЭ), n_D^{20} 1,4372 (ЭХГ). Результаты физико-химического анализа соединений I—VI приведены в таблице.

Таблица

Данные физико-химического анализа соединений I—VII

Соединение	Выход, %	R_f	Эпоксидная группа		Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			найдено, %	вычислено, %	C	H	N		C	H	N
I	72,0	0,8	23,95	24,36	49,8	5,25	11,8	$C_{16}H_{19}N_3O_7$	50,99	5,38	11,89
II	74,5	0,75	9,9	10,51	52,4	5,35	9,98	$C_{18}H_{23}N_3O_8$	52,81	5,62	10,27
III	70,6	0,81	—	—	54,0	5,5	9,3	$C_{21}H_{27}N_3O_9$	54,19	5,8	9,03
IV	65,0	0,72	—	—	53,2	6,8	8,87	$C_{21}H_{33}N_3O_8$	53,5	7,0	8,92
V	73,5	0,72	—	—	55,4	6,0	13,15	$C_{15}H_{21}N_3O_5$	55,73	6,5	13,0
VI	68,0	0,7	15,6	16,23	54,8	6,0	16,0	$C_{12}H_{15}N_3O_4$	54,34	5,66	15,85
VII	70,2	0,6	—	—	55,85	5,5	12,9	$C_{15}H_{19}N_3O_5$	56,07	5,9	13,08

1,3-Диглицидил-5-(β-гидрокси-γ-пропинокси)пропилизоцианурат (I).

В реактор при 95—100° загружают 0,1 моля 1,3,5-трисглицидилизоцианурата, 0,1 моля ПРС и 0,001 моля тетраметиламмонийбромида (ТМАБ) в качестве катализатора и при постоянном перемешивании реакцию продолжают в течение 1,5—2 ч. После чего реакционную смесь при нагревании растворяют в этиловом спирте, фильтрованием отделяют непрореагировавший трисглицидилизоцианурат и из фильтра отгоняют этиловый спирт. Оставшуюся вязкую массу коричневого цвета неоднократно промывают эфиром, сушат под вакуумом при 55—60° до постоянной массы. Продукт хорошо растворяется в ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, пиридине, при нагревании растворяется в воде и этиловом спирте. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 1:1. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 763 (сим.м-триазин), 860, 900, 1260 ($-CH-CH_2$), 650, 2160, 3270 ($HC\equiv CH$),

1170 ($C-O-C$), 1695 (>C=O сим.м-триазина), 2980 (>CH), 3320—3420 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,21÷1,45 м (1H, $\equiv CH$); 2,48÷2,83 м (4H, CH_2); 3,18 м (2H, CH); 3,9 д.х.д. (4H, NCH_2); 3,35÷3,45 д.х.д. (2H, CH_2O); 4,43 м (2H, OCH_2).

1,3-ди-(β-Гидрокси-γ-пропинокси)пропил-5-глицидилизоцианурат (II). Аналогично вышеописанному 0,1 моля триглицидилизоцианурата взаимодействуют с 0,2 моля ПС. Выделенный продукт коричневого цвета растворяется в диметилформамиде, ацетоне, диметилсульфоксиде, при нагревании в спирте и воде. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 5:4. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин), 860, 900, 1260 ($\text{CH}-\text{CH}_2$), 645, 2170, 3275 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 1175 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}-$),

1695 (>C=O *симм*-триазина), 2990 (>CH), 3300, 3450 (ОН).

ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2—1,5 м (2H, $\equiv\text{CH}$); 2,5—2,84 м (2H, CH_2); 3,2 м (1H, CH); 3,95 д.х.д. (2H, NCH_2); 3,4—3,5 д.х.д. (4H, CH_2O); 4,4 м (OCH_2).

1,3,5-трис-(β-Гидрокси-γ-пропинокси)пропилизоцианурат (III). Условия проведения реакции и выделение продукта проводятся по вышеописанному способу, с тем отличием, что 0,1 моля триглицидилизоцианурата взаимодействуют с 0,3 моля ПС. Соединение III растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, спирте, воде. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 1:3. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин), 655, 2180, 3280 ($\text{HC}\equiv\text{C}$), 1185 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$), 1695 (>C=O *симм*-триазина), 2980—2995 (>C-N),

3300—3450 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,2—1,4 м (3H, $\equiv\text{CH}$); 3,4—3,5 д.х.д. (6H, CH_2O); 3,9—4,3 м (6H, NCH_2); 4,5 м (6H, OCH_2).

1,3,5-трис-(β-Гидрокси-γ-аллилокси)пропилизоцианурат (IV). Смесь 0,1 моля циануровой кислоты, 1 моля АГЭ и 0,001 моля ТМАБ перемешивают при 105—110° в течение 2,5—3 ч. Избыток АГЭ отгоняют при 20—25 мм. рт. ст. остаточного давления и 70—75°. Затем высоковязкий продукт светло-желтого цвета промывают горячей водой и эфиром, сушат в вакууме при 55—60° до постоянной массы. Растворяется в ацетоне, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, спирте (при нагревании), частично в воде. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 1:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин), 910, 1420, 1638 ($-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}$), 1695 (>C=O *симм*-триазина),

2990 (>C-N), 3300—3500 (ОН). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,4—3,45 д.х.д. (6H, CH_2O); 3,95—4,3 м (6H, NCH_2); 4,4 м (6H, OCH_2); 4,9—5,3 м (6H, $\equiv\text{CH}_2$); 5,7 м ((3H, CH=).

1,3-Диаллил-5-(β-гидрокси-γ-аллилокси)пропилизоцианурат (V). Смесь 0,1 моля диаллилизцианурата, 0,001 моля ТМАБ и 0,3 моля АГЭ перемешивают при 105—110° в течение 1,5—2 ч. После чего избыток АГЭ отгоняют при 70—75°/20—25 мм, затем отгоняют продукт реакции при 197—205°/1—2 мм, n_D^{25} 1,5110 в виде бесцветной высоковязкой жидкости. Растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, эфире, спирте. ТСХ проведена в системе гексан—ацетон—эфир, 1:1:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (*симм*-триазин), 915, 1415, 1640 ($-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}-$), 1695 (>C-O *симм*-триази-

на), 2980—2995 (>CH), 3300, 3500 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 3,45 д.х.д. (2H, CH_2O); 3,0—4,4 м (6H, NCH_2); 4,5 м (2H, OCH_2); 4,85—5,4 м (6H, $=\text{CH}_2$); 5,8 м (3H, $\text{CH}=\text{}$).

1,3-Диаллил-5-глицидилизоцианурат (VI). Реакцию 0,1 моля ДАИЦ и 1 моля ЭХГ в присутствии 0,001 ТМАБ проводят при 110—115° в течение 3,5—4 ч. Затем температуру понижают до 55—60° и при перемешивании постепенно вводят 0,15 моля 50% раствора гидроксида натрия. Затем продолжают перемешивание при 60° еще в течение 0,5—1 ч. Фильтруют, фильтрат промывают водой, отгоняют избыток ЭХГ при 60—65°/25—25 мм, затем продукт реакции при 200—215°/9—10 мм, который при стоянии кристаллизуется с т. пл. 33°. Растворяется в ацетоне, спирте, хлороформе, диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетатах. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 4:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (симм-триазин), 860, 900, 1260 ($-\text{CH}-\text{CH}_2$), 915, 1420, 1638 ($-\text{C}=\text{CH}$), 1695 ($\text{>C}=\text{O}$

симм-триазина), 2980—2995 (>CH). ПМР спектр, δ , м. д.: 4,4 м (4H, CH_2); 2,5—2,85 м (2H, CH_2); 3,95 д. х. д. (2H, CH_2); 5,0—5,4 м (4H, $=\text{CH}_2$); 5,8 м (2H, $\text{CH}=\text{}$).

1,3-Диаллил-5-(β -гидрокси- γ -пропинокси)пропилизоцианурат (VII). При 95—100° перемешивают 0,1 моля соединения VI и 0,1 моля ПС в присутствии 0,001 моля ТМАБ в течение 1,5—2 ч. После завершения реакции отгоняют продукт реакции при 175°/1—2 мм, n_D^{25} 1,5060. Растворяется в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, ацетоне, спирте, ацетатах. ТСХ проведена в системе петролейный эфир—ацетон, 4:1. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (симм-триазин), 920, 1420, 1640 ($-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}-$), 1695 ($\text{>C}=\text{O}$ симм-триазина), 645, 2180, 3270 ($\text{C}\equiv\text{CH}$), 2980 (>CH). 3350—3450 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: 1,21—1,38 м (1H, $\equiv\text{CH}$); 3,4—3,45 д. х. д. (2H, CH_2O); 3,85—4,2 м (6H, NCH_2); 5,0—5,3 м (4H, CH_2); 5,8 м (2H, $\text{CH}=\text{}$).

ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎԻ ՉՀԱԳԵՑԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Մ. Լ. ԵՐԻՑՅԱՆ, Ռ. Ա. ՔԱՐԱՄՅԱՆ և Բ. Վ. ՀԱՅՎՈՒՆԻ

Ստացվել և ուսումնասիրվել են իզոցիանուրաթթվի ալիլային և պրոպիլային նոր ածանցյալներ: Ցույց է տրվել, որ իզոցիանուրաթթվի փոխդիալային ածանցյալների ճեղքման ռեակցիան պրոպարգիլ սպիրտով ընթանում է բավականին հեշտ ու բարձր ելքերով: Մշակվել են այդ միացությունների ստացման մեթոդները: Ռեակցիայի արգասիքները ուսումնասիրվել են նրաշերտ քրոմատոգրաֆիայի, ԻԿ և ՄՄՐ սպեկտրոսկոպիկ և էլեմենտար անալիզի մեթոդներով:

UNSATURATED ISOCYANURIC ACID DERIVATIVES

M. L. YERITSIAN, R. A. KARAMIAN and T. V. HAYKUNI

The new allyl and propargyl derivatives of isocyanuric acid have been obtained and studied. It has been shown that a cleavage of glycidyl derivatives of isocyanuric acid propargyl alcohol proceeds readily, with high yields. The methods of preparation of these compounds have been worked out. The products of the reaction have been studied by means of the TLC method, IR, NMR spectroscopy and element analysis method.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хоменкова К. К., Щербина Л. А., Корнев К. А. — Синтез и физико-химия полимеров. Киев, Наукова думка, 1971, № 9, с. 46.
2. Ерицян М. Л., Золотухин В. В., Золотухина Г. И., Дьячковский Ф. С. — ВМС, 1976, т. 18 (Б), № 12, с. 883.
3. Ерицян М. Л., Агасарян А. В. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 4, с. 255.
4. Ерицян М. Л., Карамян Р. А. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 1, с. 55.
5. Волков В. П., Найдюковский Е. С., Комаров Б. А., Кузавев А. И., Розенберг Б. А. — ВМС, 1982, т. 24 (А), № 12, с. 2520.
6. Комаров Б. А., Волков В. П., Бойко Г. Н., Койдовский Е. С., Розенберг Б. А. — ВМС, 1983, т. 25 (А), № 7, с. 1431.
7. Лосев И. П., Федотова О. Я. — Практикум по химии высокомолекулярных соединений. М., Госхимиздат, 1962.
8. Авт. свид. 348566 (1972), СССР /Шевляев А. С., Ренгевич Е. Н., Киричек Р. С., Бравер А. В., Янушкевич А. Т. — Бюлл. изобр., 1972, № 10.
9. Авт. свид. 212265 (1968), СССР /Венде А., Прибе Х. — Бюлл. изобр., 1968, № 9.

Армянский химический журнал, т. 43, № 11, стр. 739—740 (1990 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 546.18+547.36

НЕОБЫЧНОЕ ПОВЕДЕНИЕ 1-ФЕНИЛ(МЕТИЛ)-2-МЕТИЛЕН-1,2-ДИФОСФОНАТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАРБОНАТА КАЛИЯ

Установлено, что 1,2-дифосфонат, полученный нами ранее реакцией триэтилфосфита с 3-фенил-2-пропинолом [1], взаимодействует в бензоле со свежеперекристаллизованным поташом в присутствии иодистого метила, приводя к этил-3-фенил-2-пропинилэфиру с ~ 80% выходом. Образование последнего представляется нам протекающим через промежуточный фосфонат с 1-фенилалленовой группой по схеме:

