

SYNTHESIS OF 1-DIALKYLAMINO-3-CHLORO-5-ALKYLOXI-2-PENTENES

A. V. BABAKHANIAN and V. H. BABYAN

The aminoesters containing hydrophobic group have been synthesized by the reaction of 1,3-dichloro-5-alkyloxy-2-pentenes with secondary amines. The possibility of preparation of the aminoethers starting from chloroprene, zinc chloride, paraformaldehyde and the corresponding alcohol without any need for separation and purification of the intermediate products has been shown.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вартамян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1957, т. 10, № 3, с. 195.
2. Вовси Б. А., Петров А. А. — ЖОХ, 1958, т. 28, № 6, с. 1426.
3. Вартамян С. А., Тосунян А. О. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1958, т. 11, № 3, с. 177.
4. Вартамян С. А., Геворкян Ш. А., Дангян Ф. В. — Изв. АН АрмССР, ХН, 1962, т. 15, № 1, с. 63.
5. Вартамян С. А., Тосунян А. О. — Усп. хим., 1965, т. 34, № 4, с. 618.
6. Тосунян А. О. — Исследования в области простых аминоэфиров алифатического, алициклического, ароматического и гетероциклического рядов. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Ереван, 1978.
7. Бабаханян А. В., Арутюнян Р. С., Бабаян В. О., Бабаян А. Т. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 271.
8. Бабаханян А. В., Бабаян Ж. Р., Акопян Г. С. — Ж. exper. и клин. мед. АН АрмССР, 1988, т. 28, № 1, с. 96.
9. Оганесян Г. П., Гимоян К. Г., Тагмазян К. Ц. — Межвуз. сб. науч. трудов, химия и хим. технология, Ереван, 1987, в. 4, с. 31.
10. Курсанов Д. Н., Сеткина В. Н. — ЖПХ, 1943, т. 16, № 1—2, с. 36.
11. Комков И. П., Панкратов В. А. — ЖПХ, 1966, т. 39, № 8, с. 1858.

Армянский химический журнал, т. 44, № 3, стр. 173—177 (1991 г.)

УДК 547.415

СИНТЕЗ 1,3-ДИАЛЛИЛ-, 1,3-ДИ(2-МЕТИЛ-2-ПРОПЕНИЛ)-5-(2-ГИДРОКСИ-3, ДИАЛКИЛАМИНОПРОПИЛ)ИЗОЦИАНУРАТОВ

М. А. ЧАКРЯН, А. В. БАБАХАНЫАН и М. Л. ЕРИЦЯН

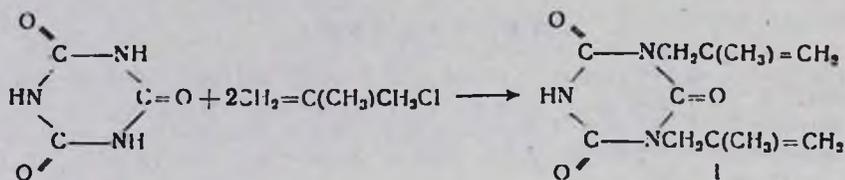
Армянский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна, Ереван

Поступило 2 XI 1990

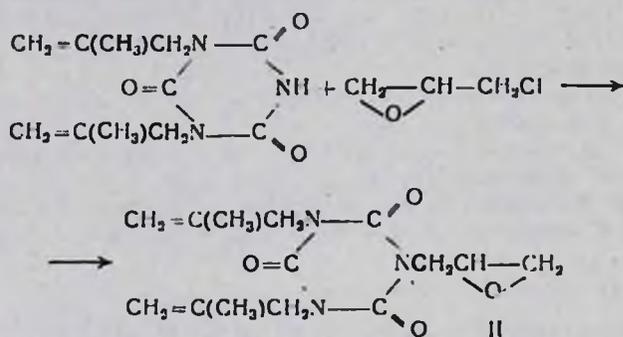
Действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов на 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-глицидилизоцианураты (продукты взаимодействия 1,3-дизамещенных изоциануратов с эпихлоргидрином) синтезированы соответствующие 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-(2-гидрокси-3-диалкиламинопропил)изоцианураты. Показана возможность синтеза целевых продуктов взаимодействия 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоциануратов с 1-N-диалкил-2,3-эпоксипропанами.

Табл. 1, библиограф. ссылки 3.

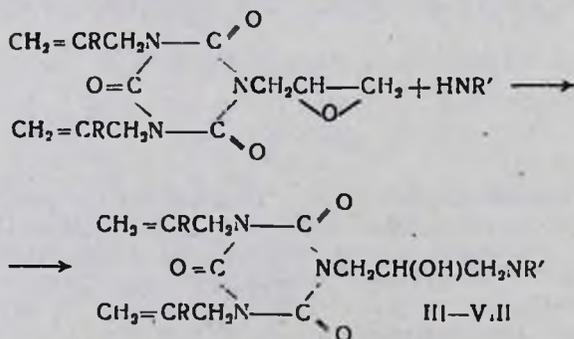
Ненасыщенные производные *симм*-триазина, в зависимости от строения заместителей *симм*-триазинового цикла, представляют практический интерес в качестве мономеров, а также высокопродуктивных модифицирующих добавок [1]. Несомненно, введение в *симм*-триазиновый цикл аминокспиртовой группы обеспечит получение веществ с различными полезными свойствами. С этой целью нами осуществлен синтез 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5(2-гидрокси-3-диалкиламинопропил)изоциануратов. В качестве исходных продуктов использованы 1,3-диаллил- и 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоцианураты. Последний получен взаимодействием циануровой кислоты с 1-хлор-2-метил-2-пропеном в водном растворе едкого натра.



Взаимодействием соединения I с эпихлоргидрином синтезирован 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-глицидилизоцианурат.

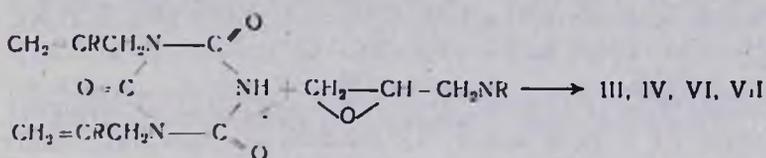


Глицидиловые эфиры 1,3-диаллил- и 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоциануратов под действием вторичных алифатических и гетероциклических аминов переведены в соответствующие аминокспирты III—VIII, содержащие *симм*-триазиновый цикл (табл.).



III—V. R=H, R' = III (C₂H₅)₂, IV. (CH₃)₄O, V. (CH₃)₆
VI—VIII. R=CH₃, R' = VI. (C₂H₅)₂, VII. (CH₃)₄O, VIII. (CH₃)₆.

На примерах соединений III, IV, VI, VII показана возможность их синтеза взаимодействием 1,3-дизамещенных продуктов изоциануровой кислоты с 1-диэтиламино- и 1-N-морфолил-2,3-эпоксипропанами, что исключает необходимость получения соответствующих глицидиловых эфиров производных изоциануровой кислоты.



Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК и ПМР спектров, чистота контролировалась ТСХ.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «UR-20», спектры ПМР—на спектрометре «ЯМР Т-60» (60 МГц) фирмы «Вариан» (США). Растворитель— $\text{CCl}_4 + \text{CDCl}_3$, CD_3OD , CDCl_3 , внутренний стандарт—тетраметилсилан. Контроль чистоты осуществлялся ТСХ на пластинках «Silufol UV-254», элюент—ацетон : хлороформ—10 : 7; 10 : 8, проявитель—пары йода.

1,3-Диаллилизизоцианурат синтезирован согласно [2, 3].

1,3-ди(2-Метил-2-пропенил)изоцианурат (I). К раствору 15 г едкого натра в 200 мл воды, нагретому до 50° , добавляют 17 г (0,2 моля) циануровой кислоты, 0,2 г оксихлорида меди и смесь перемешивают 30 мин при $60\text{--}64^\circ$, затем прикапывают 22,5 г (0,25 моля) 1-хлор-2-метил-2-пропена. Через 10 мин прибавляют 16 мл 22% раствора едкого натра, прикапывают ещё 9 г (0,1 моля) 1-хлор-2-метил-2-пропена и реакционную смесь перемешивают при 70° в течение 1 ч. После охлаждения добавляют 20 мл бензола, отделяют водный слой и подкисляют соляной кислотой до pH 4—4,5. Выделившийся продукт отфильтровывают, промывают водой, высушивают и перекристаллизовывают из этилового спирта. Получено 19 г (51%) соединения I с т. пл. $177\text{--}179^\circ$. Найдено, %: С 56,10; Н 6,76; N 17,52. $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$. Вычислено, %: С 55,69; Н 6,32; N 17,71. ИК спектр, ν , см^{-1} : 760, 1435 (симм-триазин), 932 (Н—С=С—), 1640 (С=С), 1695—1705 (С=О). ПМР спектр, δ , м. д.: 4,85 м (4Н, $2\text{CH}_2=\text{C}$), 4,38 с (4Н, $2\text{CH}_2\text{N}$), 1,8 с (6Н, 2CH_3).

1,3-ди(2-Метил-2-пропенил)-5-глицидилизоцианурат (II). Смесь 6 г (0,025 моля) 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)изоцианурата, 20,3 г (0,25 моля) эпихлоргидрина, 0,1 г триметилбензиламмонийхлорида при перемешивании нагревают при $100\text{--}112^\circ$ в течение 4 ч. При 60° к реакционной смеси прикапывают 1,8 мл 50% водного раствора едкого натра и продолжают нагревание в течение 1 ч. После охлаждения реакционную массу фильтруют, промывают водой. Из водного слоя продукт реакции экстрагируют эфиром, эфирный слой высушивают над MgSO_4 и после удаления растворителя остаток перегоняют под вакуумом. Получено 13 г (49%) кристаллического соединения II с

т. кип. 167—168°/2 м.м, т. пл. 63—65°. Найдено, %: С 57,71; Н 6,57; N 14,33. C₁₄H₁₉N₃O₄. Вычислено, %: С 57,33; Н 6,45; N 14,31. ИК спектр, ν , см⁻¹: 763, 1420 (сим.м-триазин), 860, 910, 1100 (эпокси-группа), 932, 1640 (H—C=C—), 1695 (C=O), 2880—2960 (C—H). Спектр ПМР спектр, δ , м. д.: 4,90 м (4H, 2CH₂=C), 4,45 с (4H, 2CH₂N), 4,80 м (2H, CH₂—CH—CH₂), 3,00 м (3H, CH₂—CH), 1,85 с (6H, 2CH₃).

1,3-Диаллил-5-(2-гидрокси-3-диэтиламинопропил)изоцианурат (III). (а). Смесь 7,4 г (0,02 моля) 1,3-диаллил-(5-глицидил)изоцианурата, 9,4 г (0,04 моля) диэтиламина в 10 мл бензола нагревают при 50—55° в течение 6 ч. К реакционной массе добавляют воду, подкисляют разбавленной соляной кислотой, водный кислый слой промывают эфиром и подщелочением выделяют образовавшийся 1,3-диаллил-5-(2-окси-3-диэтиламинопропил)изоцианурат (III), который экстрагируют эфиром, высушивают над MgSO₄ и после удаления растворителя остаток перегоняют. Получено 7,1 г (61%) соединения III. Аналогично получают соединения IV—VIII (табл.).

Аминэспирты III—VIII

Таблица

Соединение	R	R'	Выход %		Т. кип., °С/мм (Т. пл., °С)	Найдено, %			Вычислено, %		
			а	б		N	C	H	N	C	H
I.I	H	(C ₂ H ₅) ₂	61	58	186/2 (-*)	16,76	53,10	8,69	16,55	53,05	8,75
IV	H	(CH ₂) ₄ O	53	70	221/1,5 (95—97)	15,76	54,03	7,06	15,97	54,54	6,81
V	H	(CH ₂) ₅	76		210/1,5 (89—91)	15,10	57,91	6,98	14,81	58,28	7,42
VI	CH ₃	(C ₂ H ₅) ₂	50	72	196/2 (-*)	14,98	58,82	8,01	14,50	59,01	8,19
VII	CH ₃	(CH ₂) ₄ O	53	62	210/1 (87—89)	15,11	56,13	7,65	14,73	56,84	7,35
VIII	CH ₃	(CH ₂) ₅	63		202/0,5 (-*)	15,01	53,92	7,87	14,81	60,21	7,93

* Вязкое вещество.

(б). Смесь 6,5 г (0,05 моля) 1,3-диаллилизоцианурата, 6,5 г (0,05 моля) 1-диэтиламино-2,3-эпоксипропана в 10 мл толуола нагревают при 100° в течение 6 ч. После обработки аналогично способу (а) получено 10,5 г (58%) соединения III. Выходы 1,3-диаллил-, 1,3-ди(2-метил-2-пропенил)-5-(2-гидрокси-3-диалкиламинопропил)изоциануратов, полученных по способу (б), приведены в таблице. ИК спектр соединения III, ν , см⁻¹: 763, 1420 (сим.м-триазин), 932, 1640 (H—C=C—), 1070—1100 (C—N), 1695 (C=O), 3370—3500 (OH). ПМР спектр, δ , м. д.: [6,4—5,2 м (CH₂=CH₂—)], 4,5 д (4H, 2CH₂N), 4,0 н. м OH

(2H, C(OH)—CH₂N), 3,5 уш. с (1H, CH₂—CH(OH)—CH₂), 2,5 м [6H N(CH₂)₃], 1,0 т (6H, 2CH₂CH₂N).

ИК спектр соединения VI, ν , см^{-1} : 770, 1420 (*смм*-триазин), 920, 1640 ($\text{H}-\text{C}=\text{C}-$), 1070—1100 ($\text{C}-\text{N}$), 1695 ($\text{C}=\text{O}$), 2820—2980 (CH_2), 3370—3500 (OH). Спектр ПМР, δ , м. д.: 4,80 м (4H, $2\text{CH}_2=\text{C}$), 4,40 с (4H, $2\text{CH}_2\text{N}$), 3,90 н. м (2H, NCH_2CHOH), 3,4 н. м (1H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$), 2,5 м [6H, $\text{N}(\text{CH}_2)_3$], 1,8 с (6H, 2CH_3), 1,0 т (6H, $2\text{CH}_3-\text{CH}_2$).

1,3-ԴԻԱԼԻԼ-, 1,3-ԴԻ(2-ՄԵԹԻԼ-2-ՊՐՈՊԵՆԻԼ)-5-(2-ՀԻԴՐՕՔՍԻ-3-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈՊՐՈՊԻԼ)ԻԶՈՑԻԱՆՈՒՐԱՏՆԵՐԻ ՍՏՍՑՈՒՄԸ

Մ. Հ. ԶԱՔՐՅԱՆ, Ա. Վ. ԲԱԲԱԿԻԱՆԻԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Երկրորդային ալիֆատիկ և հետերոցիկլիկ ամինների ու 1,3-դիալիլ-, 1,3-դի(2-մեթիլ-2-պրոպենիլ)-5-գլիցիդիլիզոցիանուրատի (1,3-երկտեղակալված իզոցիանուրատի և էպիքլորօրդրինի փոխազդեցության արգասիքներ) փոխազդեցությամբ սինթեզվել են համապատասխան 1,3-դիալիլ-, 1,3-դի(2-մեթիլ-2-պրոպենիլ)-5-(2-հիդրօքսի-3-դիալկիլամինոպրոպիլ)իզոցիանուրատներ: Ցույց է տրված նպատակային արգասիքների սինթեզի հնարավորությունը 1,3-դիալիլ-1,3-դի(2-մեթիլ-2-պրոպենիլ) իզոցիանուրատի և 1-N-դիալկիլ-2,3-էպօքսիպրոպանի փոխազդեցությամբ:

SYNTHESIS OF 1,3-DIALLYL-, 1,3-DI(2-METHYL-2-PROPENYL)-5-(2-HYDROXY-3-DIALKYLAMINOPROPYL)IZOCYANURATES

M. H. CHAKRIAN, A. V. BABAKHANIAN and M. L. YERITSIAN

1,3-Diallyl-, 1,3-di(2-methyl-2-propenyl)-5-(2-hydroxy-3-dialkylaminopropyl)izocyanurates have been obtained by the reaction of the secondary alifatic and heterocyclic amines with 1,3-diallyl-, 1,3-di(2-methyl-2-propenyl)-5-glycidylizocyanurates. The possibility of synthesis of the desired products by the reaction of 1,3-diallyl-1,3-di(2-methyl-2-propenyl)izocyanurates with 1-N-dialkyl-2,3-epoxypropanes has been shown.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Погосян Г. М., Панкратов В. А., Заплишный В. Н., Мацюк С. Г. — Политриазины, Ереван, изд. АН АрмССР, 1987, с. 10.
2. Fraizer T. C., Stietle E. D., Sloyd B. E. — J. Org. Chem., 1960, v. 25, p 1944.
3. Авт. свид. 348566 (1972), СССР/Шевляков А. С., Ренгевич Е. Н., Коричек Р. С., Бравер А. В., Янушкевич О. Т. — Бюлл. изобр. № 25, с. 91.