

БРОМСОДЕРЖАЩИЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
ЦИАНУРОВОЙ И ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТ

А. А. НАЗАРЯН, К. А. КУРГИНЯН и М. А. ЕРИЦЯН

Ереванский государственный педагогический институт им. Х. Абовяна
Институт прикладной химии РА "АРИАК", Ереван

Поступило 25 VII 1997

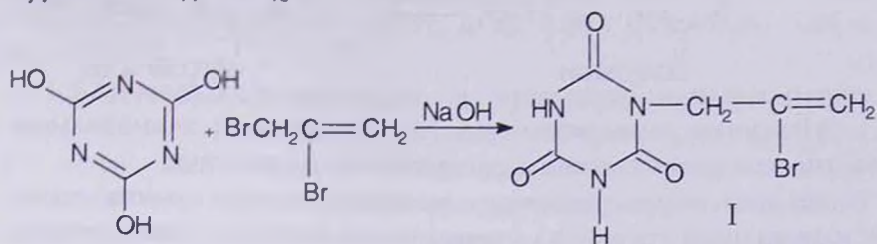
Интерес к ненасыщенным производным изоциануровой кислоты прежде всего обусловлен тем, что полученные на их основе гомо- и сополимеры, отличаясь повышенными физико-механическими и химическими свойствами [1,2], используются при разработке композиционных материалов, работающих в жестких динамических и климатических условиях [3].

Для придания симм-триазиновым гетероциклсодержащим полимерам хим- и грибостойкости рекомендуется в состав полимерной цепи вводить атомы галогена или галогениды ряда переходных металлов.

В этой связи представляет определенный интерес получение галогенсодержащих ненасыщенных производных изоциануровой кислоты, которые в качестве мономеров могут использоваться при синтезе полимеров и композиционных материалов, отличающихся повышенными хим- и грибостойкостью. Для получения указанных соединений мы воспользовались реакцией алкилирования натриевых солей циануровой кислоты галогенсодержащими аллилгалогенидами.

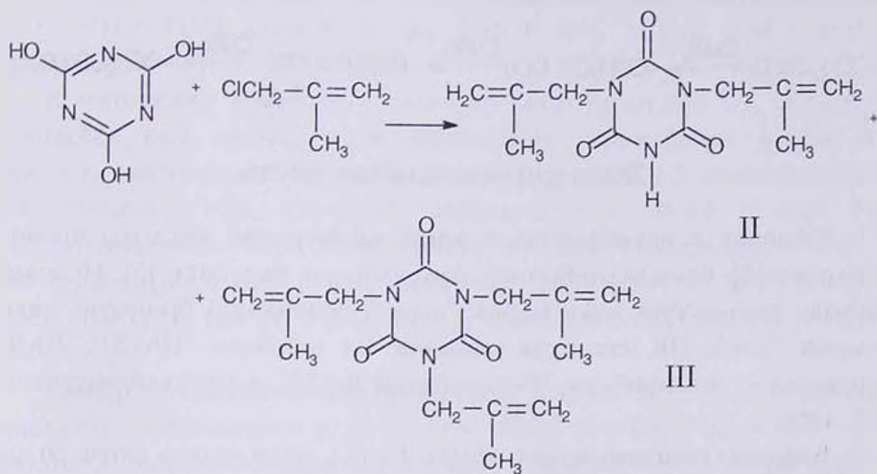
Взаимодействием циануровой кислоты с бромаллилбромидом в водно-щелочной среде в присутствии каталитических коли-

честв однохлористой меди нами был получен β -бромаллилизотиоцианурат с выходом 32%.

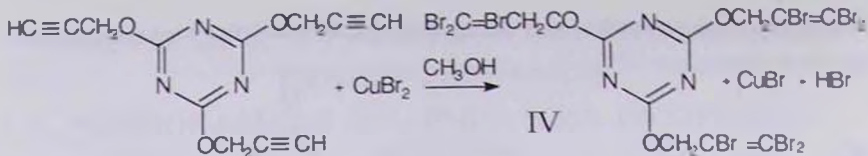


В отличие от бромаллилбромида вовлечь хлораллилхлорид в эту реакцию нам не удалось даже проведением реакции при более высокой температуре (130-140°C) под давлением в автоклаве.

Иная картина наблюдалась при переходе к метилаллилхлориду. Взаимодействие последнего с тиоциануровой кислотой в упомянутых выше условиях реакции привело к образованию продуктов как ди-, так и триалкилирования — 1,3-диметилаллилизотиоцианурата и трис-метилаллилизотиоцианурата с суммарным выходом 79%.



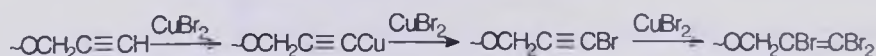
Исходя из сложности получения тризамещенных бромсодержащих ненасыщенных производных тиоциануровой кислоты непосредственным взаимодействием тринатриевой соли тиоциануровой кислоты с ненасыщенными ди- или полибромидами, нами разработан более доступный метод их синтеза на основе трипропаргилтиоцианурата. Взаимодействием последнего с бромной медью в метанольном растворе был получен трис(β,γ,γ -трибромаллил)тиоцианурат.



Механизм заместительного галогенирования терминальных ацетиленов очень сложен и окончательно не выяснен.

На наш взгляд, основным моментом в образовании тригалогидвинильной группы из ацетиленовой является стадия окислительного замещения ацетиленового водорода галогеном.

Специально поставленным опытом установлено, что в процессе хлорирования трипропаргилдианурата хлорной медью в нейтральных водных средах образуется продукт замещения терминального ацетиленового водорода медью. Эти данные позволяют предположить, что на первой стадии реакции происходит образование ацетиленида, затем замещение меди на галоген и, наконец, галогенирование α -галондацетилена галогенидом двухвалентной меди по схеме:



Экспериментальная часть

Очистку и перекристаллизацию циануровой кислоты проводили по [4], бромаллилбромид получали по методике [5]. Использовали хлористую медь марки "ч.д.а.", безводную бромную медь марки "х.ч.". ИК спектры снимали на приборе "ИК-20", ПМР спектры — на приборе "Perkin-Elmer R-12B" с рабочей частотой 60 МГц.

β-Бромаллилизоцианурат. Смесь 4 г (0,1 моля) едкого натра, 50 мл воды, 3,2 г (0,025 моля) циануровой кислоты и 0,1 г (0,01 моля) хлористой меди нагревают, доводя температуру реакционной смеси до 70°C, затем в течение 15-20 мин добавляют 10,3 мл (0,1 моля) бромаллилбромида. Реакционную смесь перемешивают 3 ч при той же температуре и при pH 7. Смесь охлаждают и фильтруют, маточник подкисляют соляной кислотой до pH 1-2 и образовавшийся при этом осадок отфильтровывают, сушат в вакуумном термощкафу до постоянного веса. Получают 3 г (48,38%) бромаллизоцианурата с т.пл. 142-144°C. Найдено, %: С 49,43; Н 2,51; N

16,98; Br 32,33. Вычислено, %: C 49,30; H 2,42; N 16,94; Br 32,26. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (симм-триаз. цикл) 1695 (C=O), 1645 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 584 (C-Br). ПМР спектр, δ , мд: 4,38 с (2H, CH_2N); 4,85 м (2H, $\text{CH}_2=\text{C}$).

1,3-Диметаллилизотиоцианурат и трис-металлилизотиоцианурат.

Смесь 22 г (0,17 моля) тиоциануровой кислоты, раствора 20 г (0,5 моля) едкого натра и 50 мл воды и 0,25 г (0,0025 моля) хлористой меди перемешивают, доводя температуру реакционной смеси до 70°C, после чего в течение 30 мин добавляют 45,3 г (0,5 моля) металилхлорида. Перемешивание при той же температуре продолжают еще 5 ч, затем охлаждают и фильтруют. Получают 7 г осадка в виде блестящих игл. После стояния маточника в течение 12 ч выпадает еще 5 г осадка. Его фильтруют, промывают дистиллированной водой и сушат под вакуумом при 80-85°C до постоянного веса. Общий выход трис-металлилизотиоцианурата 12 г (24%) с т.пл. 80-82°C. Найдено, %: C 78,6; H 7,3; N 14,5. Вычислено, %: C 78,35; H 7,216; N 14,43. ИК спектр, ν , см^{-1} : 763 (симм-триаз. цикл) 1640 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1695 (C=O), 2850-2950 (CH_2 , CH_3). ПМР спектр, δ , мд: 1,78 с (9H, 3 CH_3); 4,38 с (6H, 3 CH_2N); 4,85 м (6H, 3 $\text{CH}_2=\text{C}$).

К маточнику добавляют соляную кислоту до pH 1-2, образовавшийся при этом осадок фильтруют, промывают водой и сушат до постоянного веса. Получают 16 г (40%) 1,3-диметаллилизотиоцианурата с т.пл. 170-172°C. Найдено, %: C 55,84; H 6,52; N 17,83. Вычислено, %: C 55,69; H 6,33; N 17,72. ИК спектр, ν , см^{-1} : 765 (симм-триаз. цикл) 1640 ($\text{CH}_2=\text{C}$), 1695 (C=O), 2890 (CH_3). ПМР спектр, δ , мд: 1,8 с (6H, 2 CH_3); 4,39 с (4H, 2 CH_2N); 4,8 м (4H, 2 $\text{CH}_2=\text{C}$).

Трис(β,γ,γ-трибромаллил)тиоцианурат. Смесь 3 г (0,012 моля) трипропаргилтиоцианурата и 30 г (0,134 моля) бромной меди в 50 мл метанола перемешивают 3 ч при температуре реакционной смеси 60°C. В процессе реакции наблюдается появление белого осадка бромистой меди. После охлаждения реакционной массы образовавшуюся бромистую медь отфильтровывают, к фильтрату добавляют 200 мл эфира, затем 200 мл конц. водного раствора хлористого аммония для освобождения от оставшихся солей меди. Эфирный слой отделяют, сушат над сернокислым магнием. После удаления эфира остаток растворяют в 30 мл бензола и фильтруют. К фильтрату добавляют 50 мл петролейного эфира,

выпавший осадок отфильтровывают и сушат до постоянного веса. Получают 6,3 г (52%) трис(β,γ,γ -трибромаллил)цианурата, с т.пл. 67-69°C, представляющего собой порошок кремового цвета. Найдено, %: С 15,2; Н 0,72; N 4,432; Br 75,1. Вычислено, %: С 15,0; Н 0,625; N 4,372; Br 75,0. ИК спектр, ν , см^{-1} : 590 (CBr), 645 (C-Br₂), 763 (симм-триаз. цикл), 1645 ($\text{C}=\text{C}$), 2890 (CH_2). ПМР спектр, δ , мд: 4,38 с (6H, 3CH₂O).

При проведении того же опыта в водной среде были выделены небольшие количества взрывающегося при 70°C продукта замещения медью ацетиленового атома водорода исходного цианурата. После его обработки соляной кислотой регенерируется трипропаргилцианурат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хоменкова К.К., Щербина Я.И., Корнев К.А. — Синтез и физико-химия полимеров. Киев, "Наукова думка", 1971, с.46.
2. Човник Л.И., Хоменкова К.К., Лазенко Э.Н., Корнев К.А. — Пластмассы. Киев, "Наукова думка", 1966, с.10.
3. Хоменкова К.К., Белецкая Л.Г., Корнев К.А. — Синтез и физико-химия полимеров. Киев, "Наукова думка", 1971, с.30.
4. Billows E. — J. Krystallogr. min, 1980, v.46, p.481.
5. Кургиян К.А. — Новые методологические принципы препаративного и промышленного синтеза неопределенных соединений, основанные на достижениях межфазного и купрокатализа. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора хим. наук, Ереван, 1986, с.194.