

**НОВЫЕ НЕНАСЫЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ
ИЗОЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ**

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

Армянский государственный педагогический институт им. Х.Абовяна, Ереван
Институт прикладной химии "АРИАК" Республики Армения, Ереван

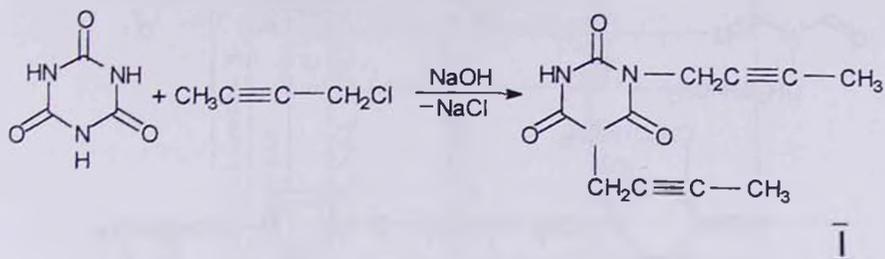
Поступило 16 I 1998

Получен ряд новых ненасыщенных производных изоциануровой кислоты. Взаимодействием циануровой кислоты с хлористым бутин-2-илом в щелочной среде получен 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурат, а бромированием последнего — 1,3-ди-(2',3'-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурат. Исследована реакция диглицидилового эфира гидрохинона с 1,3-диаллилизоциануратом. Показано, что как при эквимольном соотношении компонентов, так и при избытке 1,3-диаллилизоцианурата получается только 1,3-диаллил-5-[2-гидрокси-3(п-глицидилоксифениленокси)пропил]изоцианурат. Усовершенствован метод получения диглицидилового эфира гидрохинона.

Табл. 1, библиографические ссылки 7

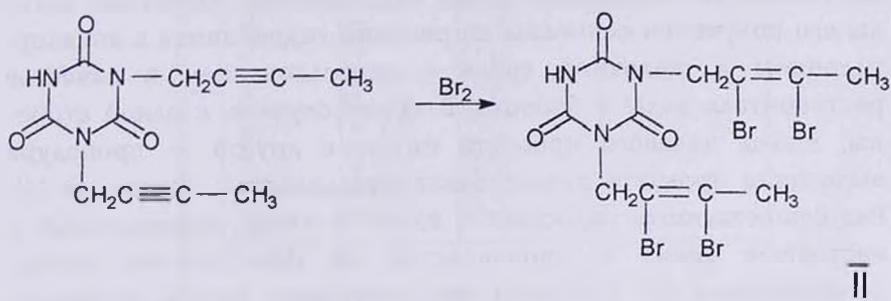
Ненасыщенные производные изоциануровой кислоты являются превосходными мономерами, на основе которых можно получить гомо- и сополимеры, отличающиеся повышенными физико-механическими показателями [1]. Ряд ненасыщенных производных изоциануровой кислоты используется также при модификации различных полимеров и смол [2,3]. С этой точки зрения исследования, направленные на получение новых представителей ненасыщенных производных изоциануровой кислоты и нахождение областей их применения, являются актуальными и в практическом отношении перспективными.

Нами взаимодействием изоциануровой кислоты с двумольным количеством хлористого бутин-2-ила в щелочной среде в присутствии каталитических количеств однохлористой меди получен 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурат.



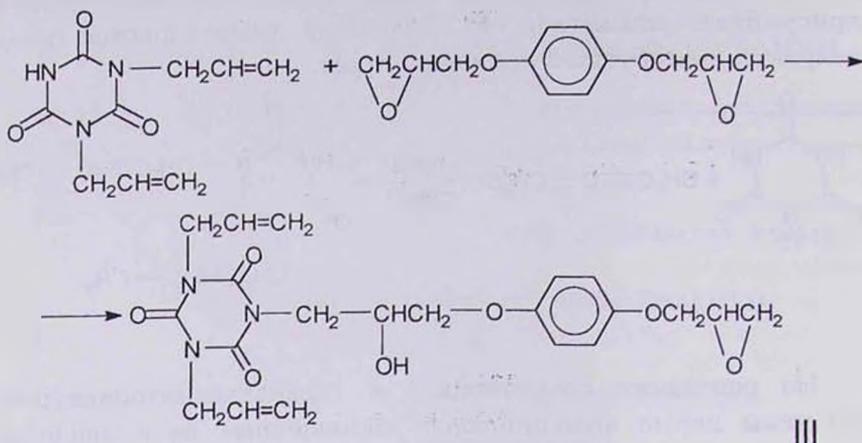
На основании соединения I и 1,3-диаллилизизоцианурата получены новые функционально замещенные ненасыщенные производные изоциануровой кислоты.

Бромирование соединения I в среде этанола привело к кристаллическому аддукту — 1,3-ди-(2',3'-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурату.



С целью получения новых функционально замещенных ненасыщенных производных изоциануровой кислоты нами была изучена реакция с диглицидиловым эфиром гидрохинона 1,3-диаллилизизоцианурата в присутствии катализатора межфазного переноса тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ). Исследования показали, что как при эквимольном соотношении компонентов, так и при двойном мольном количестве изоцианурата единственным продуктом реакции является 1,3-диаллил-5-[2-гидрокси-3(п-глицидилоксифениленоокси)пропил]изоцианурат (выход 80%). Как ни удивительно, в продуктах реакции не обнаружен продукт присоединения второй молекулы изоцианурата. По всей вероятности, реакционная способность диглицидилового

эфира гидрохинона превышает реакционную способность его мезозамещенного производного.



Все полученные соединения идентифицированы на основании данных ПМР, ИК спектров и элементного анализа (табл.).

В ходе исследований нами усовершенствована методика получения диглицидowego эфира гидрохинона. Известные методы его получения основаны на реакции гидрохинона с эпихлоргидрином в щелочной среде с использованием в качестве растворителя воды и бензола. В обоих случаях, с одной стороны, выход целевого продукта низок, с другой — процедура выделения продукта представляет определенные трудности [4]. Ряд существенных недостатков имеет и метод, используемый в настоящее время в производстве на Шосткинском заводе химреактивов [5]. Согласно этой методике, расход исходного сырья и материалов большой, а выход конечного продукта составляет всего 20%. Достаточно упомянуть, что для получения 2 кг продукта требуются затраты примерно 60 кг ценного сырья.

Использование метода межфазного катализа позволило нам внести существенные изменения в процесс синтеза, приведшие к увеличению выхода конечного продукта. Одновременно появилась возможность регенерировать сырье.

Показано, что используемый в этой реакции в качестве межфазного катализатора катамин АБ (диметилбензилалкил (С10-С18)аммоний хлористый) катализирует как конденсацию эпихлоргидрина с гидрохиноном, так и элиминирование хлористого водорода в образовавшемся хлоргидриновом эфире.

Данные физико-химического анализа соединений I-III

Соединение	ИК спектры, γ , см^{-1}	ПМР спектры, δ , м.д.	Элементный состав, %								
			Найдено				Формула	Вычислено			
			C	H	N	Br		C	H	N	Br
I	763(сим. триаз. цикл) 1695 (>C=O), 2228 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$); 2850-2880 (CH_2 ; CH_3)	2,18-2,2 с ($6\text{H}, \text{CH}_3$) 2,84-3,1 с ($4\text{H}, \text{NCH}_2$)	56,4	4,9	18,1	—	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$	56,6	4,7	18	—
II	760(сим. тр. ц), 500-525 ($\text{C}-\text{Br}$); 1570-1585 ($\text{BrC}=\text{CB}$) 1690 (>C=O); 2890 (CH_3)	2,2-2,3 с ($6\text{H}, \text{CH}_3$) 2,8-3,2 с ($4\text{H}, \text{NCH}_2$)	23,6	1,8	7,7	57,6	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3\text{Br}_4$	23,8	1,9	7,6	57,8
III	763(сим. триаз. цикл) 932 ($-\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 1640(>C=C<) 860,915,1260($-\text{CH}-\text{CH}_2$), 1500,1600 (аром. кольцо), 3300-3400(OH)		58,6	5,6	9,9	—	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_7$	58,5	5,8	9,7	—



В процессе реакции почти в равных количествах образуются два изомера диглицидилового эфира гидрохинона — первый, высокоплавкий, с т.пл. 119°C, и второй, низкоплавкий, с т.пл. 89°C, представляющие собой, по-видимому, мезо- и d,l-формы. Низкоплавкому изомеру в литературе [6] приписывается l-строение, что, на наш взгляд, неверно, поскольку нами показано, что он оптически неактивен.

Разработанная нами методика позволяет легко выделить из реакционной смеси как высокоплавкий, так и низкоплавкий изомеры в чистом виде, с выходами 30 и 25%, соответственно.

Экспериментальная часть

ИК и ПМР спектры сняты на приборах "ИК-20" и "Varian T-60" с рабочей частотой 60 МГц.

Циануровую кислоту очищают неоднократной перекристаллизацией из водного раствора, высушивают под вакуумом (2,5-5 мм рт ст) при 55-60°C в течение 12-15 ч. Используют бром марки "ч.д.а.". Диаллизоцианурат получают и очищают согласно [7].

1,3-Ди-(бутин-2'-ил)изоцианурат (I). К раствору 2 г (0,05 моля) едкого натра в 30 мл воды при перемешивании добавляют 2,6 г (0,02 моля) циануровой кислоты и 0,06 г хлористой меди. После того как реакционная смесь становится гомогенной, при 50°C к ней прикапывают 3,5 г (0,04 моля) бутин-2-илхлорида и перемешивают 3 ч. Затем температуру реакционной смеси доводят до 80-90°C и перемешивание продолжают еще 2 ч при pH реакционной смеси 8-9. Фильтрат подкисляют соляной кислотой до

pH 1-2. Выпавший при этом осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 2 г (42%) 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурата с т.пл. 190-191°C.

1,3-Ди-(2,3-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурат. (II). К раствору 0,3 г (0,0013 моля) 1,3-ди-(бутин-2'-ил)изоцианурата в 3 мл этилового спирта добавляют 0,64 г (0,004 моля) брома. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат. Получают 0,6 г (86%) 1,3-ди-(2,3-дибром-бутин-2'-ил)изоцианурата с т.пл. 177-179°C.

1,3-Диаллил-5-[2-гидрокси-3(п-глицидилоксифениленокси)пропил]изоцианурат (III). В трехбусную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 50 мл бензола, 4,2 г (0,2 моля) диаллилизизоцианурата, 2,2 г (0,1 моля) диглицидилового эфира гидрохинона, 0,1 г ТБАБ и при 75°C перемешивают 5 ч. Затем под техническим вакуумом отгоняют бензол. Оставшуюся массу растворяют в горячем изопропиловом спирте и перекристаллизовывают. Полученное кристаллическое вещество перекристаллизовывают еще раз из этилового спирта. Получают 5 г (80%) 1,3-диаллил-5-[2-гидрокси-3(п-глицидилоксифениленокси)пропил]изоцианурата в виде белых кристаллов. Т.пл. 103-105°C.

Диглицидиловый эфир гидрохинона. К 386 г (4 моля) эпихлоргидрина при 50-60°C добавляют 55 г (0,5 моля) гидрохинона и 4 г катамина АБ. Реакционную смесь перемешивают 1,3 ч при 110-115°C. Обратный холодильник заменяют нисходящим и при 80°/125-130 мм отгоняют избыток эпихлоргидрина в количестве 230 г (190-200 мм), который может быть использован после сушки в последующих синтезах.

К оставшейся в колбе вязкой реакционной массе при 80°C добавляют 300 мл изопропилового спирта и раствор 42 г едкого натра в 200 мл воды в течение 7-10 мин. После 5-минутного перемешивания, а затем 5-минутного отстоя реакционная масса расслаивается. Верхний органический слой переносят в литровый стакан и оставляют для охлаждения до комнатной температуры (23-24°C). Образовавшийся осадок отфильтровывают, к нему добавляют 1,1 л изопропилового спирта, нагревают до 78°C до полного растворения осадка. Осадок быстро фильтруют и оставляют на 3-4 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат в сушильном шкафу при 45-50°C 16-20 ч. Получают 33,4 г (30%) диглицидилового эфира гидрохинона с т.пл. 116-117°C [4].

Из последнего фильтрата охлаждением до -10°C аналогично вышеописанному выделяют также 28 г (25%) низкоплавкой формы диглицидилового эфира гидрохинона с т.пл. $90-91^{\circ}\text{C}$ [4].

ԻՉՈՑԻԱՆՈՒՐԱԹԹՎԻ ՆՈՐ ՀՀԱԳԵՑԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐ

Ա. Ա. ՆԱԶԱՐՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՒՐԳԻՆՅԱՆ և Մ. Լ. ԵՐԻՏՅԱՆ

Ստացվել են իզոցիանուրաթթվի նոր չհագեցած ածանցյալներ: Ցույց է տրվել, որ իզոցիանուրաթթվի փոխազդեցությամբ 1-քլորբուտին-2-ի հետ հիմնային միջավայրում ստացվում է 1,3-դի-(բուտին-2-իլ) իզոցիանուրատը, իսկ վերջինիս բրոմացմամբ՝ 1,3-դի-(2,3-դիբրոմբուտեն-2-իլ) իզոցիանուրատ: Ուսումնասիրվել է հիդրոլիսինոնի դիպլիցիդիլային եթերի սեպակցիան դիպլիցիզոցիանուրատի հետ: Ցույց է տրվել, որ ինչպես սեպակցիաների էքզիմոլ քանակների, այնպես էլ դիպլիցիզոցիանուրատի ավելցուկի դեպքում ստացվում է միայն 1,3-դիպլիլ-5-[2-հիդրօքսի-3-(*n*-գլիցիդիլօքսոֆենիլինօքսի)-պրոպիլ]իզոցիանուրատ: Կատարելագործվել է հիդրոլիսինոնի դիպլիցիդիլային եթերի ստացման եղանակը:

THE NEW UNSATURATED DERIVATIVES OF ISOCYANURIC ACID

A. A. NAZARYAN, K. A. KOURGINYAN and M. L. YERITSYAN

The new unsaturated derivatives of isocyanuric acid have been obtained. It has been shown that the reaction of cyanuric acid with 1-chlorobutene-2 in the presence of alkali leads to the 1,3-di(butene-2-yl)isocyanurate by bromination of which 1,3-di(2,3-dibromobutene-2-yl)isocyanurate was obtained. The reaction of diglycidyl ether of hydroquinone with diallyl isocyanurate has been investigated. It has been established that both in case of equimolar ratio of reagents and in case of excess of the diallyl isocyanurate 1,3-diallyl-5-(2'-hydroxy-3')*n*-glycidylloxyphenylenoxypropyl)isocyanurate is formed as a single reaction product. The method of preparation of diglycidyl ether of hydroquinone has been improved. We have shown that the usage of catanine AB (dimethylbenzylalkyl ($\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$) ammonium chloride) as interphase catalyst catalyzes both the condensation of epichlorohydrine with hydroquinone and elimination of hydrogen chloride in the chlorohydrine ether of hydroquinone formed. Apparently meso- and d,l-forms with nearly equal amounts are formed. Our method allows to obtain both isomers.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пат. США // 3046253. С.А., 1962, v.57, 615374.
- [2] Хоменкова К.К., Щербина Л.А., Кочнев К.А. // Республиканский межведомственный сборник, Научная думка, 1971, №9, с.46.
- [3] Ерицян М.Л., Золотухин В.В., Золотухина Г.И. // Каучук и резина, 1976, №8, с.22.
- [4] Лакен А.М. // Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л., 1962, с.285,286.
- [5] Технологический регламент получения диглицидилового эфира гидрохинона №316-81, г.Шостка, з-д Химреактивов.
- [6] Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производные. Госхимиздат., М., 1961, с.165.
- [7] Шевляков, Ренгевич Е.Н., Киричек Р.С., Бравер А.В., Янушкевич О.Т. А.С. 348566 (СССР), Б.И. 1972, №25.