

Н. И. Коротких, В. Н. Коротких

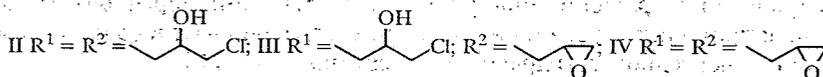
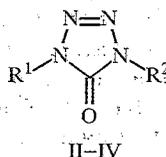
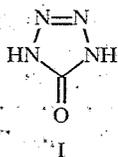
ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ПОЛУЧЕНИЯ  
1,4-ДИГЛИЦИДИЛТЕТРАЗОЛА.  
НОВЫЙ СИНТЕЗ ТРИГЛИЦИДИЛИЗОЦИАНУРАТА

Впервые осуществлен синтез 1,4-диглицидилтетразолона путем взаимодействия тетразолона и эпихлоргидрина с последующим действием на продукты присоединения щелочей. Изучены основные направления взаимодействия карбамоилазида с эпихлоргидрином, приводящего к триглицидилизоцианурату и диглицидилкарбамоилазиду. Описаны особенности синтеза и свойства полученных веществ.

Среди эпоксигетероциклических мономеров особый интерес вызывают глицидилные производные высокоазотистых гетероциклов, которые отличаются в полимерах развитой сетью межмолекулярных взаимодействий [1, 2]. Однако эпоксидные производные тетразолов до сих пор не были описаны. Для синтеза перспективных мономеров тетразольного ряда целесообразно было использовать дифункциональную азоловую структуру, подобную остовам популярных глицидилных производных циклических мочевины. Такой структурой мог быть тетразолон I, который синтезируют диазотированием 5-аминотетразола [3, 4]. Последняя реакция связана с известными трудностями, обусловленными взрывоопасностью промежуточной тетразолиазиновой соли при концентрациях  $\geq 2\%$ . Это обстоятельство стимулировало наши попытки найти другой, более безопасный путь синтеза 1,4-диглицидилтетразолона на основе производных семикарбазида. Известно, что в результате диазотирования семикарбазида получается линейный карбамоилазид, не способный к циклизации [6, 7]. Тем не менее возможность образования системы тетразола реализуется для 4-монозамещенных тиоаналогов семикарбазида, которые при диазотировании через промежуточные 5-замещенные тиокарбамоилазиды образуют соответствующие 2-амино-1,2,3,4-тиатриазолы, подвергающиеся перегруппировке Димрота в щелочной среде в тетразол-5-тионы [8].

Представляло интерес наряду с осуществлением глицидилирования тетразолона эпихлоргидрином и щелочами изучить возможность циклизации 5-замещенных карбамоилазида, которые могли получаться в ходе взаимодействия незамещенного карбамоилазида с эпихлоргидрином.

Мы установили, что при взаимодействии тетразолона I (60...100 °C) с эпихлоргидрином в 5...10-кратном избытке последнего в присутствии четвертичных аммониевых солей — тетраэтиламмонийхлорида (ТЭАХ) и -бромиды (ТЭАБ) или триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) — наблюдается присоединение оксирана к тетразолоновому кольцу в положениях 1 и 4 и последовательное образование хлоргидриновых (II и III) и диоксиранового (IV) производных.



По завершении реакции в отсутствие щелочных агентов в смеси содержится, главным образом, оксиранохлоргидрин III и только небольшие количества дихлоргидрина II и диоксирана IV. В результате дегидрохлорирования щелочами оба промежуточных соединения II и III переходят в кристаллический диоксиран IV с выходом 70...75%.

В целом характер взаимодействия тетразолон I с эпихлоргидрином аналогичен известному для превращений родственных 1,2,4-триазол-5-онов [2, 5].

Взаимодействие карбамоилазида V с эпихлоргидрином в условиях, аналогичных описанному выше превращению тетразолон, приводит к двум типам соединений — кристаллическому веществу А ( $T_{пл}$  90...150 °C) и низковязкой жидкости Б, характеризующимся высоким содержанием эпоксидных групп (39...42,5%).

Кристаллическое вещество, которое оказалось неидентичным 1,4-диглицидилтетразолону IV, дробной кристаллизацией из метанола разделяется на две формы —  $\alpha$  ( $T_{пл}$  106...107 °C) и  $\beta$  ( $T_{пл}$  153...157,5 °C). Обеим формам отвечает один и тот же состав  $(C_4H_5NO_2)_n$ , содержание эпоксидных групп 42...43,2%. В спектрах ПМР изомеров наблюдаются мультиплетные сигналы протонов групп  $CH_2O$  (2,65, 2,80),  $CHO$  (3,22) и  $CH_2N$  (3,95, 4,02, 4,10, 4,17 м. д.), относящиеся к глицидильным фрагментам молекул. В ИК спектрах соединений  $\alpha$  и  $\beta$  обнаруживаются полосы поглощения при 1688, относящиеся к колебаниям карбонильных групп, и 978, 930, 848  $cm^{-1}$  колебаний оксирановых связей C—O.

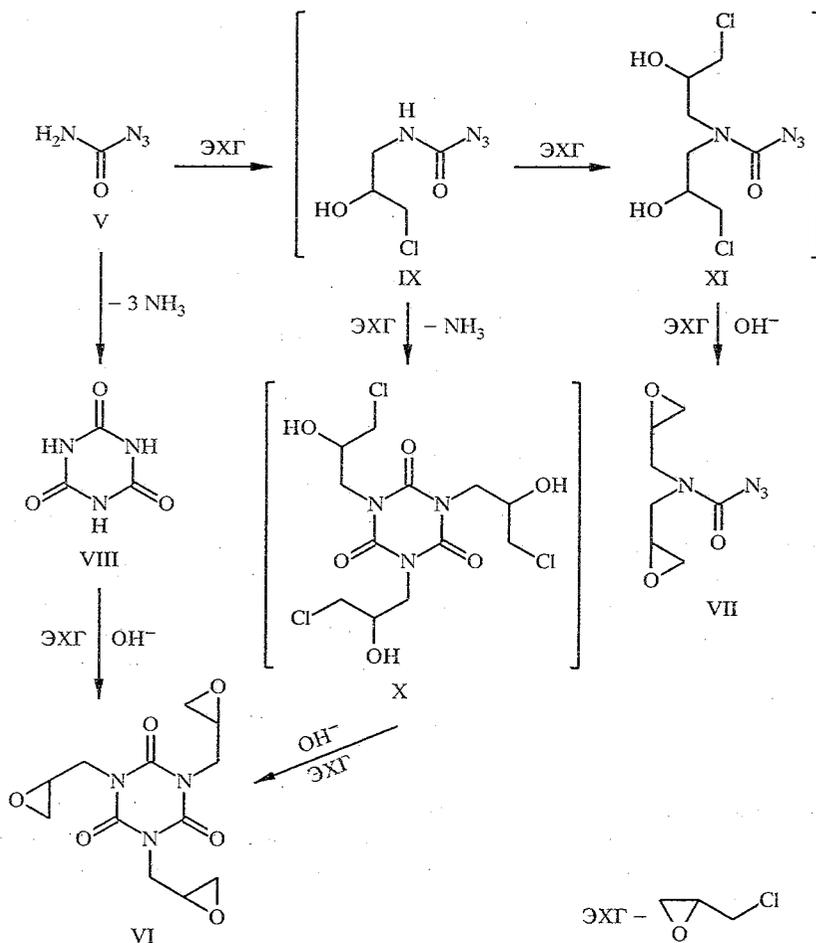
На основе полученных данных и путем прямого сопоставления с двумя известными изомерными формами триглицидилизоцианурата (по ИК спектрам и в пробах смешения) установлено, что выделенная нами  $\alpha$ -форма соответствует  $R,R,S / S,S,R$ -триглицидилизоцианурату VI, а  $\beta$ -форма —  $R,R,R / S,S,S$ -изомеру VI (см. схему), полученным из циануровой кислоты согласно данным работы [10].

Второе (смолообразное) соединение характеризуется содержанием эпоксидных групп 39...40% и одним основным пятном на тонкослойной хроматограмме ( $R_f$  0,66), напоминающим по положению карбамоилазид ( $R_f$  0,68). В его спектре ПМР наблюдаются сигналы, присущие только протонам глицидильных групп ( $CH_2O$  — 2,65;  $CHO$  — 3,1;  $CH_2N$  — 3,6...3,9 м. д.). В ИК-спектре смолы наблюдаются похожие на таковые для карбамоилазида полосы поглощения карбонильных (1705, 1750), а также азидных (2110) групп (ср. в спектре карбамоилазида  $\nu$  C=O 1685, 1780,  $\nu$  N<sub>3</sub> — 2120, 2180  $cm^{-1}$ ). Соединение разлагается при нагревании до 100...110 °C с выделением газообразных веществ. Указанные факторы, а также данные элементного анализа позволяют считать, что основным компонентом смеси Б является диглицидилкарбамоилазид VII. В небольшом количестве в смоле содержится мономер VI, который может быть выделен из нее обработкой смесями метанол—эфир, 1 : 1...5.

Таким образом, при взаимодействии карбамоилазида V с эпихлоргидрином наблюдается образование триазинового цикла VI и диглицидилкарбамоилазида VII.

Детали химизма образования триазинового цикла пока неясны. Однако, учитывая то, что циануровая кислота VIII получается в небольших количествах (2...5%) при перекристаллизации карбамоилазида (из спиртов и особенно хорошо из воды), можно предполагать, что в эпихлоргидрине вначале происходит превращение азида V в циануровую кислоту VIII, а затем присоединение к последней эпихлоргидрина и эпоксиобразование в присутствии оснований (избыток эпихлоргидрина, щелочи). Образование циануровой кислоты VIII из карбамоилазида V может осуществляться путем нуклеофильного замещения азид-иона амидной группой или тримеризацией получающейся при разложении карбамоилазида циановой кислоты. Последующее превращение циануровой кислоты с эпихлоргидрином хорошо известно и протекает через моно-, ди- и трихлоргидриновые и соответствующие смешанные эпоксинохлоргидриновые замещенные [10, 11].

Вместе с тем нельзя исключать также возможности образования мономера VI из промежуточного монохлоргидринового производного карбамоилазида IX за счет его самоконденсации. Этот путь кажется тем более вероятным, что термический распад карбамоилазида в воде или спиртах (80...100 °С) протекает менее интенсивно, чем в менее полярном и, казалось бы, менее предпочтительном для этого эпихлоргидрине при 60...80 °С. Тримеризация должна приводить к трисхлоргидрину X, который под действием оснований превращается в мономер VI.



Очевидно, что азидный мономер VII образуется лишь в том случае, когда аминогруппа хлоргидрина IX успевает прореагировать со второй молекулой эпихлоргидрина. Поэтому промежуточными продуктами превращения являются дихлоргидриновое XI и соответствующее эпоксиднохлоргидриновое производное изоциануровой кислоты.

Диглицидилкарбамоилазид VII представляет собой не известное ранее сочетание в одной структуре эпоксидного, азидного и карбамидного фрагментов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР зарегистрированы на спектрометре Gemini 200 фирмы Varian, ИК спектры — на приборе UR-20, щелевая программа 4, скорость регистрации 160 см<sup>-1</sup>/мин. Содержание эпоксидных групп измеряли методом прямого титрования проб уксусно-кислым раствором HBr с индикатором кристаллическим фиолетовым (соединения VI, VII) или обратным титрованием проб, обработанных ацетоновым раствором хлористого водорода (соединение II) согласно ГОСТ 12497-78. Содержание омыляемого хлора определено действием на пробы щелочного раствора

едкого кали с последующим аргентометрическим титрованием хлорид-ионов согласно ГОСТ 22457-77. Индивидуальность веществ подтверждена данными тонкослойной хроматографии на силуфоле, элюент — смесь хлороформ—метанол, 10 : 1. Проявитель — пары йода.

1,4-Диглицидилтетразолон (IV). К смеси 4,3 г (0,05 моль) тетразолон I и 78,4 мл (1 моль) эпихлоргидрина прибавляют 1 ммоль одного из катализаторов (ТЭАХ, ТЭАБ или ТЭБАХ), нагревают до 80 °С, перемешивают до растворения тетразолон и дополнительно 30 мин. Раствор охлаждают до 40 °С и при перемешивании добавляют 4,4 г (0,11 моль) гранулированного едкого натра в течение 30 мин. Перемешивание в тех же условиях продолжают в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают, а маточный раствор упаривают в вакууме. Остаток — бледно-желтая вязкая смола, кристаллизующаяся при охлаждении (-10 °С) в почти белую кристаллическую массу. Выход диоксирана IV 7,1 г (72%).  $T_{пл}$  86...88 °С (из толуола).  $R_f$  0,70. Найдено, %: С 42,7; Н 5,0; N 28,5.  $C_7H_{10}N_4O_3$ . Вычислено, %: С 42,4; Н 5,1; N 28,3. Спектр ПМР (в  $CDCl_3$ ): 2,75 (2H, д, д,  $CH_2O$ ), 2,85 (2H, д, д,  $CH_2O$ ), 3,31 (2H, м,  $CHO$ ), 4,13 м. д. (4H, д,  $CH_2N$ ). ИК спектр (в  $KBr$ ),  $cm^{-1}$ : 3090 сл ( $CH_2$  эп.), 3020 сл ( $CH$  эп.), 2950 сл, 2870 сл ( $CH_2$ ), 1740 с ( $C=O$ ), 1445 ср, 1415 ср, 1100 ср.

Взаимодействие карбамоилазида с эпихлоргидрином. К 76,3 г (0,89 моль) карбамоилазида добавляют 1395 мл (17,8 моль) эпихлоргидрина и 2,9 г (17,5 ммоль) ТЭАХ. Температуру медленно повышают до 60 °С и при перемешивании выдерживают в течение 30 мин. Затем перемешивание продолжают при 70 °С в течение 1,5 ч и при 80 °С в течение 3,5 ч. Температуру понижают до 40 °С и при перемешивании порциями прибавляют 75,8 г (1,9 моль) едкого натра в течение 30 мин. Перемешивание в тех же условиях продолжают в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают, а маточный раствор упаривают в вакууме. К полученному желтому смолообразному веществу добавляют 50 мл смеси эфир—метанол, 5 : 1, перемешивают и образовавшийся бесцветный осадок с маточной жидкостью оставляют на ночь при -5 °С. Осадок триглицидилизоцианурата VI отфильтровывают, промывают эфиром. Выход 37,5 г (43%).  $T_{пл}$  90...150 °С. Содержание эпоксидных групп 41,0...42,5%, Cl 0,7...0,8%. Продукт представляет собой смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -форм, которую разделяют дробной кристаллизацией из метанола. Получают 27...28 г  $\alpha$ -формы ( $T_{пл}$  105...106 °С). Лит. 105 °С [10] и 1,5...2 г  $\beta$ -формы ( $T_{пл}$  153...157,5 °С). Лит. 156 °С [10].  $R_f$  0,76. Не дает депрессии температуры плавления в пробах смещения и идентичен по ИК и ПМР спектрам с триглицидилизоциануратом, полученным согласно [10]. Спектр ПМР, (в  $CDCl_3$ ): 2,65 (3H, м,  $CH_2O$ ), 2,80 (3H, м,  $CH_2O$ ), 3,22 (3H, м,  $CHO$ ), 3,95, 4,02 (3H, д, д,  $CH_2N$ ), 4,10, 4,17 м. д. (3H, д, д,  $CH_2N$ ). ИК спектр (в нуйоле),  $cm^{-1}$ : 3070 сл ( $CH_2$  эп.), 1688 с ( $C=O$ ), 1335 ср, 1260 ср, 978 ср, 930 сл, 882 сл, 848 с, 800 с, 753 с.

Маточный раствор упаривают в вакууме и получают 69 г (55%) диглицидилкарбамоилазида VII в виде бледно-желтой низковязкой смолы.  $R_f$  0,66. Найдено, %: N 26,4; СЭГ 39...40; Cl 1,1...1,3.  $C_7H_{10}N_4O_3$ . Вычислено, %: N 28,3; СЭГ 43,8, Cl 0.

Спектр ПМР (в  $CDCl_3$ ): 2,65 (2H, м,  $CH_2O$ ), 2,80 (2H, м,  $CH_2O$ ), 3,10 (2H, м,  $CHO$ ), 3,60...3,90 м. д. (4H, м,  $CH_2N$ ). ИК спектр (в тонком слое)  $cm^{-1}$ : 3065 сл ( $CH_2$  эп.), 3000 ср, 2965 ср, 2930 ср, 2875 сл ( $CH_2$ ,  $CH$ ), 2110 с ( $N_3$ ), 1705 с, 1750 с ( $C=O$ ), 1550 ср, 1460 с, 1260 с, 1080 ср, 970 ср, 930 ср, 860 с, 760 с.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Швайка О. П., Коротких М. И., Артемов В. М. // Вісник АН УССР. — 1985. — № 3. — С. 20.
2. Коротких Н. И., Артемов В. Н., Швайка О. П. // ДАН. — 1986. — № 3. — С. 624.
3. Stolle R., Schick E., Henke-Stark F., Krauss L. // Ber. — 1929. — Bd 62. — S. 1118.
4. Hattori K., Lieber E., Horwitz J. F. // J. Amer. Chem. Soc. — 1956. — Vol. 78. — P. 411.
5. Пат. 1002290, Россия. / В. Н. Артемов, О. П. Швайка, Л. Б. Канская, Н. И. Коротких / Б.И. — 1983. — № 9.
6. Hafstrom R., Pestemmer M. // Electrochem. — 1949. — Vol. 53. — P. 383.
7. Lieber E., Mannis R. L. // Chem. Rev. — 1965. — Vol. 65. — P. 377.
8. Lieber E., Pillai C. N., Hites R. D. // Can. J. Chem. — 1957. — Vol. 35. — P. 832.
9. Budnowski M. // Angew. Chem. — 1968. — Bd 80. — S. 851.
10. Pat. 1216315, BRD/ A. Wende, H. Priebe. // С.А.—1966. — Vol. 65. — P3891g.