

Պարզված է, որ համակարգում բյուրեղանոմ են համակարգի ելանյութերը և պինդ լուծույթները նատրիումի մեթասիլիկատի և կարբոնատի բյուրեղահիդրիտների միջև:

Պինդ ֆազաների անհատականությունը հաստատված է բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրություններով, ինչպես նաև Շրեյնեմա-մակերսի «մնացորդների» մեթոդով:

## SOLUBILITY STUDIES IN THE QUATERNARY INTERRELATED SYSTEM $2\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{++}/\text{SiO}_3^-$ , $\text{CO}_3^{--}-\text{H}_2\text{O}$ AT $20^\circ\text{C}$

J. P. YEGIAZARIAN

The solubility and the composition of the solid phases in the title system have been studied. It has been established that the starting materials in the system crystallize out and solid solutions are formed between  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . The individuality of the solid phases has been established by the Schreynemaker method of "residues" and has been confirmed by crystalloptical and roentgenographical investigations.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. И. Далматская, Карбонизация растворов силиката натрия, ЖПХ, 21, 473 (1967).
2. М. Г. Манвелян, Труды Всесоюзн. совещ. по химии и технологии глинозема, Ереван, НТИ СНХ Арм. ССР, 1964, стр. 421.
3. М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Э. А. Саямян, С. С. Восканян, Э. Б. Оганесян, Изв. АН Арм. ССР, ОХН, 17, 375 (1961).
4. R. Wegschelder, H. Walter, Monatsh Chemie, 1907, 663 p.
5. C. R. Burg, R. Redd, J. Chemle Soc., 1161, 1933.
6. И. Пономарев, Методы химического анализа силикатных карбонатных пород, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 413.
7. Р. Пришибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, М., 1960, стр. 553.
8. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеотехиздат, М., 1957, стр. 867.

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 707—712 (1982 г.).

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.87+547.415

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ С НЕКОТОРЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Г. Т. ЕСАЯН, С. М. КАЗАРЯН, Г. Г. ГРИГОРЯН,  
Э. Е. ОГАНЕСЯН и М. Б. ОРДЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет  
Ереванский государственный медицинский институт

Поступило VI 1981

Синтезирован ряд молекулярных соединений циануровой кислоты и ее производных с бензидином, *п,п'*-диаминодифенилметаном и *п,п'*-диаминодифенилметаном. На

примере продукта присоединения циануровой кислоты к бензидину с помощью дифференциального сканирующего калориметра показано наличие в этих соединениях новой кристаллической решетки, что говорит в пользу образования соединений включения. Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 11.

При попытке получить меднобензидиновую комплексную соль циануровой кислоты взаимодействием последней с бензидином и серноокислой медью в водной среде, как это было осуществлено в случае моноэтаноламина, *p*-аминофенола и других аминов [1], нами было замечено, что серноокислая медь не вступает в реакцию, образуется продукт присоединения циануровой кислоты к бензидину в молярном соотношении 1 : 1.

Молекулярные соединения циануровой кислоты и ее производных с веществами основного характера известны в литературе (например, меламинцианурат [2], мочевиначианурат [3], продукты присоединения циануровой кислоты к алкалоидам [4], продукты присоединения моноалкил(фенил)изоциануратов к моноалкил(фенил)замещенным бисульфатам [5]), однако о природе связи между циануровой кислотой (изоциануратом) и компонентом основного характера достоверных данных нет.

В настоящем сообщении описано получение молекулярных соединений реакцией циануровой кислоты и некоторых ее производных — диаллил-[6], триаллил-[6], трис- $\gamma$ -хлоркротил-[7], моно- $\gamma$ -хлоркротил-[7], диаллил- $\gamma$ -хлоркротил-[8], диаллилбензил-[8, 9], диаллил(3-нитро-4-метоксибензил)изоциануратов [9] — с бензидином (Б), *p,p'*-диаминодифенилметаном (ДДМ), *p,p'*-диаминодифенилоксидом (ДДО). Более простые ароматические амины (анилин, *p*-анизидин, *p*-нитроанилин) в реакцию с циануровой кислотой и ее производными не вступали. Реакция велась при 85—90° в водной среде несмотря на плохую растворимость циануровой кислоты и, в особенности, ее производных в воде. Попытки применить другие растворители — этанол, диметилформамид — не увенчались успехом. Отдельными опытами было выяснено, что эти растворители разрушают синтезированные соединения при нагревании.

Состав полученных молекулярных соединений установлен элементарным анализом. Во всех случаях он соответствовал молекулярному соотношению 1 : 1. Как правило, их температуры плавления намного превышали температуры плавления первоначальных смесей, что говорит в пользу образования новой кристаллической решетки.

В ИК и УФ спектрах синтезированных соединений обнаружены только полосы поглощения, характерные для исходных продуктов, что указывает на отсутствие образования новой химической связи.

Так, например, для бензидинцианурата ИК спектры,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1760, 1720, 1700 (C=O); 1615, 1500 (аром. кольцо); 3430, 3390, 3320, 3260 (N—H). УФ спектры  $\lambda_{\max}$  (этанол),  $\mu\text{м}$ : 285 (для бензидина), 205 (для циануровой кислоты).

Для ДДМ-диаллилизотиоцианурата ИК спектры,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1720 (C=O), 1640 (C=C), 3120, 3040 (HC= аром.), 1580, 1560, 1520 (аром.), 3440, 3420, 3340, 3250 (N—H);  $\delta_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 990, 950 (HC=CH<sub>2</sub>).

Для ДДО-цианурата ИК спектры,  $\nu_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1770, 1750, 1720 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1620, 1510 (аром.), 3450, 3400, 3360, 3340, 3240 ( $\text{N}-\text{H}$ ),  $\delta_{\max}$ ,  $\text{см}^{-1}$ : 1220 ( $\text{C}-\text{O}$ ).

Следует отметить, что методы ИК, УФ, ЯМР спектроскопии мало приемлемы для исследования соединений включения [10].

Факт образования молекулярных соединений не только с циануровой кислотой и ее  $\text{N}$ -моно- и  $\text{N},\text{N}'$ -дизамещенными, имеющими свободный атом водорода, а также с тризотиануратами свидетельствует о том, что в данном случае родство кислота-основание не является необходимым.

Более достоверные сведения о строении синтезированных соединений были получены на примере продукта присоединения циануровой кислоты к бензидину с помощью калориметрического метода, дающего информацию о фазовых переходах; как известно, в случае плавления это обусловлено разрушением кристаллической решетки.

При нагревании до плавления циануровая кислота разлагается. Для бензидина (рис., кр. а) обнаружены три фазовых перехода при 123, 127 и 130°, соответствующие температурам плавления разных модификаций бензидина. Последних при микроопределении температуры плавления оказалось пять [11].

Для бензидинцианурата (рис., кр. б) наблюдаются два фазовых перехода. Первый—с незначительной величиной при 130°, совпадающий с температурой плавления высокоплавкой модификации бензидина, второй—при 212°. Как известно, фазовый переход, имеющий резко острую форму, характерен для плавления органических кристаллических веществ. Высокая температура фазового перехода отражает плавление кристалла иного строения, чем бензидин.

Определена также энтальпия фазового перехода— $\Delta H=32, 51 \text{ кДж/моль}$ . Такая величина энтальпии характерна для теплот плавления органических кристаллических веществ.

### Экспериментальная часть

Исходные производные циануровой кислоты получены по методикам [6—9]. ИК спектры синтезированных соединений сняты на спектрофотометре UR-20 в области 400—3600  $\text{см}^{-1}$ ; образцы приготовлены в виде прессованных пластинок с бромистым калием. Отсутствие взаимодействия с последним установлено контрольной записью спектров в виде пасты со фторированным маслом. УФ спектры сняты на приборе «Specord UV-VIS».

ИК и УФ спектроскопическое исследование проведено в ИОХ АН Арм.ССР под руководством Ф. С. Киноян.

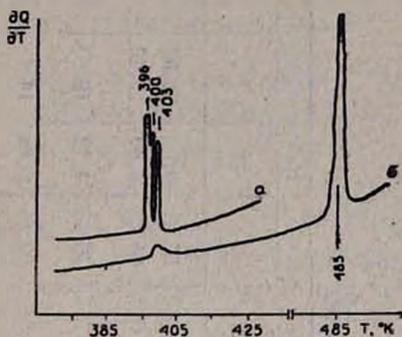
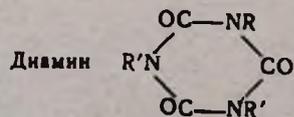
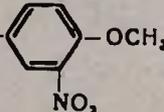


Рис. Калориметрограммы: а — бензидина, б — бензидинцианурата.



Таблица

R	R'	Ди- амин	Т. пл. смеси, °C	Т. пл. продукта реакции, °C (из воды)	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
						C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
H	H	Б	не ясна	210—212	94	57,41	5,23	23,00	—	57,50	4,80	23,37	—
H	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	.	92	175—176	66	64,02	5,40	17,42	—	64,12	5,60	17,81	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	H	.	72—74	203—204	76	56,42	4,72	16,90	8,50	56,79	4,98	17,43	8,71
CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	.	78—80	88—90	31	69,86	6,82	14,43	—	69,57	6,00	14,49	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	.	—	93—95	79	62,09	6,05	14,43	7,52	62,31	5,82	14,54	7,37
	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	.	85—87	100—102	45	64,35	5,84	15,74	—	64,21	5,54	15,50	—
CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	.	не ясна	80—82	78	66,80	5,82	16,28	—	66,51	5,24	16,17	—
CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{CClCH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	.	87—89	108—110	90	56,14	5,33	12,16	18,23	56,01	5,19	12,10	18,41
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	ДДМ	87—90	152—153	95	69,53	6,18	17,46	—	69,86	6,14	17,19	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	H	.	90—92	165—167	86	57,26	4,90	16,28	8,33	57,76	5,29	16,85	8,54
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	ЛДО	107—108	185—187	68	53,95	5,09	21,57	—	54,71	4,56	21,23	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	.	115—117	194—196	51	62,05	5,92	17,54	—	61,61	5,62	17,11	—
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{CH}_2\text{C}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	H	.	85—87	148—149	78	54,41	5,08	16,45	8,15	54,61	4,79	16,76	8,50

*Получение молекулярных соединений.* Эквимолекулярную смесь циануровой кислоты (ее производного) с ароматическим диамином тщательно размельчают в агатовой ступке и определяют ее температуру плавления. К смеси прибавляют воду в количестве, достаточном для растворения при 85—90° (на 0,05 моля исходных продуктов 600—800 мл воды). Реакционную смесь нагревают на кипящей водяной бане при механическом перемешивании 3—4 ч. Образовавшийся после охлаждения осадок отфильтровывают, промывают на фильтре небольшим количеством ледяной воды и сушат в вакуум-сушилке при 75—80°. Полученные молекулярные соединения представляют собой бесцветные или слегка окрашенные в серый цвет блестящие пластинки. Их выходы и характеристики приведены в таблице.

*Исследование бензидинцианурата калориметрическим методом*

Калориметrogramмы снимались на дифференциальном сканирующем калориметре «Elmer DSC-1B». Температурный интервал прибора от 173 до 780°K (—100 + —507°С); чувствительность 4,19·10<sup>-4</sup> — 4,19·10<sup>-5</sup> Дж. Образцы нагревались со скоростью 8°/мин.

Для температурной калибровки прибора использовались стандартные вещества—индий (т. пл. 429°K) и олово (т. пл. 505°K), для энергетической калибровки—олово, энтальпия плавления которого ΔH<sub>пл</sub> = 60,76 Дж/г.

Энтальпию плавления образцов определяли по формуле

$$\Delta H_{об} = \frac{\Delta H_{ол} \cdot T_{ол} \cdot S_{об}}{S_{ол} \cdot T_{об}}$$

где S<sub>ол</sub>, S<sub>об</sub> — площади фазовых переходов олова и образца, соответственно; T<sub>ол</sub>, T<sub>об</sub> — навески эталона (4,9 мг) и образца (до 40 мг).

**ՅԻԱՆՈՒՐԱԹՔՎԻ ԵՎ ՆՐԱ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՑԻՆ  
ՄԻՍՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՐՈՄԱՏԻԿ ԴԻԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ**

Հ. Տ. ԵՍԱՅԱՆ, Ս. Մ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Գ. ԳՐԻՊՐՅԱՆ,  
Է. Ե. ՀՈՎՀԱՆԵՍՅԱՆ և Մ. Բ. ՕՐԴՅԱՆ

Սինթված են ցիանուրաթթվի և նրա մի շարք չհագեցած ածանցյալների մոլեկուլային միացություններ բենզիդինի, պ,պ'-դիամինոդիֆենիլմեթանի և պ,պ'-դիամինոդիֆենիլօքսիդի հետ:

Բենզիդինցիանրատի օրինակի վրա կալորիմետրիկ եղանակով ցույց է տրված, որ սինթեզված միացություններում առաջանում է նոր բյուրեղային կառուցվածք: Այդ հանգամանքը հիմք է տալիս ենթադրելու, որ գործ ունենք «ներառման» միացությունների հետ:

# MOLECULAR COMPOUND FORMATION BETWEEN CYANURIC ACID AND ITS DERIVATIVES AND CERTAIN AROMATIC DIAMINES

G. T. YESSAYAN, S. M. KAZARIAN, G. G. GRIGORIAN,  
E. E. OVANISSIAN and M. B. ORDIAN

Molecular compounds have been obtained by the interaction of cyanuric acid (isocyanurates) with benzidine, *p,p'*-diaminodiphenyl methane and *p,p'*-diaminodiphenyl oxide.

It has been established that these products have a new crystal structure and appear to be "inclusive" compounds.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян, В. П. Куколев, А. Ю. Степанян, Г. А. Исаян, И. Ф. Бучнев, Р. О. Багдасарян, С. А. Сафарян, С. М. Кочарян, А. А. Бурназян, А. А. Саркисян, О. Г. Хачатрян, Авт. свид. СССР № 363731 (1972), Бюлл. изобр. № 4 (1973).
2. V. Kottnek, J. Formdsek, Пат. ЧССР 119708 (1966); РЖХ, 1968, 19H243.
3. G. Wiedemann, Ann. Phys., 74, 83 (1848).
4. Ad. Claus, O. Putensen, J. pr. Chem., [2] 38, 208 (1888).
5. J. W. Close, J. Am. Chem. Soc., 75, 3619 (1953).
6. Th. C. Frazier, Ed. D. Little, B. E. Lloyd, J. Org. Chem., 25, 1944 (1960).
7. Г. Т. Есаян, А. А. Бабалян, Г. А. Исаян, Р. С. Мкртчян, С. Р. Апинян, Арм. хим. ж., 28, 332 (1975).
8. Г. Т. Есаян, А. Н. Айрапетян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 27, 163 (1974).
9. А. Н. Айрапетян, Г. Т. Есаян, Г. А. Исаян, Ж. М. Гаспарян, Р. О. Багдасарян, Арм. хим. ж., 29, 731 (1976).
10. Ф. Крамер, Соединения включения, ИЛ, М., 1958, стр. 20.
11. C. Weugand, Naturwiss, 2. 408 (1936/37); С. А., 1, 4095 (1937).

Армянский химический журнал, т. 35, № 11, стр. 712—716, (1982 г.).

УДК 547.867.511

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНЭФИРОВ С АНИЛИНОМ

А. М. АЗИЗОВ, Я. БЕГЕР, М. М. МОВСУМЗАДЕ и П. А. ГУРБАНОВ

Институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку  
Секция химии горной академии, ГДР, Фрейберг

Поступило 17 V 1982

При взаимодействии анилина с дигалогенэфирами в зависимости от природы галогена и структуры дигалогенэфиров образуются продукты замещения одного или обоих атомов галогена с образованием галогенэфиров, фенилморфолинов или диаминоэфиров.

Табл. 1. библиограф. ссылок 5.

Ранее [1] было изучено взаимодействие хлорекса с анилином.

В настоящей работе осуществлена реакция анилина с 1,5-дибром-, 1,5-дибром-2-метил-, 1,5-дибром-2,2-диметил-, 1,5-дибром-2-бутил- и 1,5-дибром-2-амил-3-оксапентанами в растворе толуола, приведшая к соответствующим фенилморфолинам по схеме: