

# 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, 19Н243.
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

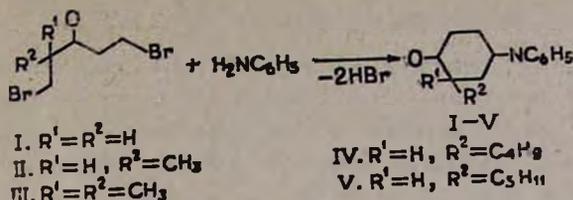
Поступило 17 V 1982

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.

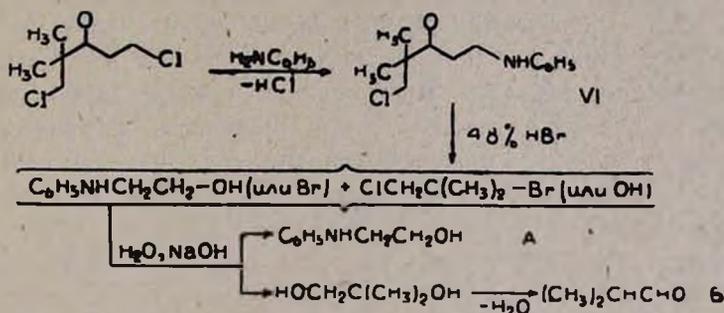
Ранее [1] было изучено взаимодействие хлорекса с анилином.

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:

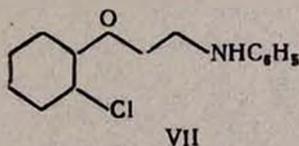


Строение фенилморфолинов установлено на основании ПМР спектров соединений I и III. Сигналы протонов в группах  $\text{>NCH}_2\text{—OCH}_2\text{—}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$  соединения I появляются в области 3,0, 3,7 и 7,1 м. д., соответственно. В ПМР спектре III сигналы протонов  $\text{—CH}_3$ ,  $\text{>NCH}_2$ ,  $\text{—OCH}_2\text{—}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}$  групп проявляются в областях 1,15, 2,8, 3,625 и 6,7 м. д., соответственно. Интегрирование дает соотношение протонов 6 : 4 : 2 : 5.

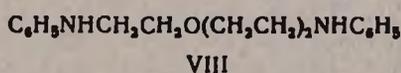
Изучено также взаимодействие 1,5-дихлор-2,2-диметил-3-оксаептана с анилином. Оказалось, что в отличие от соответствующего дибромэфира при этом образуется только монозамещенный продукт. Строение соединения VI установлено расщеплением под действием 48% бромистоводородной кислоты и последующим гидролизом.



В случае 2-(2-хлорэтокс)-1-хлорциклогексана анилином также замещается галоген, находящийся в  $\beta$ -хлорэтоксирадикале, и продуктом реакции является соединение VII.



Взаимодействие 1,7-дибром-3-оксаептана с анилином в основном приводит к замещению обоих атомов галогена на аминную группу с образованием диамина.



В ИК спектре соединения VIII полоса поглощения N—H связи проявляется в области от 3450 до 3300  $\text{см}^{-1}$ , характерной для ароматического вторичного амина.

В ПМР спектре сигналы протонов  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{N} \langle \text{---} \text{OCH}_2 \text{---} \rangle \text{NH}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5-$  групп проявляются в областях 1,3, 2,65—2,90, 3,48 и 6,15—7,15 м. д., соответственно. Интегрирование дает соотношения протонов 4 : 4 : 4 : 2 : 10, соответственно, согласующиеся с вычисленным.

Физические константы, а также данные элементного анализа синтезированных соединений приведены в таблице.

### Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборах FX-60 фирмы «Varian» с рабочей частотой 6 МГц и BS 487С фирмы «Tesla» с рабочей частотой 80 МГц. ИК опектр снят на приборе UR-20. Чистота исходных и некоторых полученных продуктов проверялась на хроматографе ЛХМ-8МД модели 3. Детектор-катарометр, колонки спиральные размером 2000×3 мм, наполнитель 5% силиконовый эластомер SE 301, нанесенный на инертный носитель ТНД-СМ-Н, газ-носитель—водород (скорость 0,5 мл/с), температурный режим изотермический.

Исходные диалогенэфиры синтезированы по известной методике [2—4].

*4-Фенилморфолин I.* К кипящему раствору 11,6 г (0,05 моля) бромекса в 30 мл толуола при перемешивании прибавлялось по каплям 14 г (0,15 моля) анилина в 10 мл толуола в течение 3 ч. Реакционная смесь нагревалась еще 12 ч. По окончании к остатку добавлялось 4 г (0,1 моля) NaOH в 50 мл воды с перемешиванием. Органический слой отделялся от водного и сушился. Отгонялись толуол и под уменьшенным давлением избыток анилина. Из остатка перегонкой выделено 7,35 г (90,2%) I с т. кип. 76°/2 мм, т. пл. 52—53° [1].

Аналогично вышеописаному из соответствующих 1,5-дибром-3-оксапентанов и анилина получены фенилморфолины II—V, а также N,N'-дифенил(3-оксагептилен)диамин VIII (табл.).

*N-(1-Хлор-2,2-диметил-3-оксапентил)анилин VI.* Смесь 8,85 г (0,05 моля) 1,5-дихлор-2,2-диметил-3-оксапентана, 14 г анилина, 30 мл толуола кипятилась 24 ч и обрабатывалась вышеописанным образом. Выделено 5,65 г (49,67%) VI с т. кип. 134°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5354,  $d_4^{20}$  1,0845 (табл.).

Аналогично получено соединение VII (табл.).

*Эфирное расщепление N-(1-хлор-2,2-диметил-3-оксапентил)анилина.* В колбе, соединенной с ректификационной колонкой длиной 50 см, нагревали 4 г VI с 20 мл 48% бромистоводородной кислотой 4 ч. По охлаждении маточный раствор переносили в делительную воронку и экстрагировали эфиром. После разделения эфирную часть сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . После отгонки эфира к остатку прибавляли 20 мл воды и NaOH до слабо щелочной реакции и нагревали в той же колбе. Вначале колонка работала как обратный холодильник, спустя же 1 ч температура повышалась и по мере образования изобутиральдегид отгонялся при 60—65°. Повторной перегонкой получен 1 г (78,99%) изобутиральдегида с т. кип. 63°,  $d_4^{20}$  0,7901,  $n_D^{20}$  1,3743.

Таблица

## Результаты взаимодействия дигалогенэфиров с анилином

Соединение	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Т. пл., °C	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Элементный анализ, %			
						найдено/вычислено			
						C	H	N	Cl
I 4-Фенилморфолин	90	76/2	53	—	—	73,60	7,88	8,41	—
						73,62	7,98	8,59	
II 2-Метил-4-фенилморфолин	88	83/2	48	—	—	74,31	8,29	7,63	—
						74,58	8,47	7,91	
III 2,2-Диметил-4-фенилморфолин	77	101/3	—	1,0353	1,5442	75,47	8,51	7,00	—
						75,39	8,90	7,33	
IV 2-н-Бутил-4-фенилморфолин	74	109/2	—	0,9960	1,5339	76,61	9,00	6,83	—
						76,71	9,59	6,39	
V 2-н-Амил-4-фенилморфолин	73	154/6	—	0,9980	1,5295	77,13	9,45	6,00	—
						77,25	9,87	6,01	
VI N-(1-Хлор-2,2-диметил-3-оксапентил)анилин	69	134/2	—	1,0845	1,5354	63,41	7,54	6,46	15,31
						63,30	7,91	6,15	15,60
VII 3-(β-Хлорциклогексил)-3-оксапропиламин	74	178/4	27	1,112 <sup>17</sup>	1,5477 <sup>21</sup>	66,27	7,64	5,41	14,03
						66,27	7,89	5,52	14,00
VIII N,N'-Дифенил(β-оксагептилен)-диамин	64	192/2	—	1,0661	1,5867	76,21	8,41	9,72	—
						76,06	8,45	9,86	

Из маточного раствора обычным способом выделено 2,1 г (87,1%) N-фенилэтанолamina с т. кип. 152°/11 мм,  $n_D^{20}$  1,5780,  $d_4^{20}$  1,093 [5]. Найдено %: С 70,30; Н 8,14; N 10,51. Вычислено %: С 70,01; Н 8,03; N 10,22.

### ԴԻՀԱԼՈԳԵՆԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԻԼԻՆԻ ՀԵՏ

Ա. Մ. ԱԶԻԶՈՎ, Յ. ԲԵԳԵՐ, Մ. Մ. ՄՈՎՍՄԱԶԵ և Գ. Ա. ԳՈՒՐԲԱՆՈՎ

Ուսումնասիրվել է մի քանի դիհալոգեններին փոխազդեցությունը անիլինի հետ:

Գարգվել է, որ հալոգենների ատոմների նուկլեոֆիլային տեղակալումը կախված է ինչպես հալոգենների բնույթից, այնպես էլ դիհալոգենների կառուցվածքային ֆակտորից:

### INTERACTION OF DIHALOGEN ETHERS WITH ANILINE

A. M. AZIZOV, I. BEGER, M. M. MOVSUMZADE and P. A. GURBANOV

The interaction of certain dihalogen ethers with aniline has been investigated. It has been found that the nucleophilic substitution of halogen atoms depends upon the nature of the halogens, as well as upon the structure of the dihalogens.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Kamt. Waldo, J. Am. Chem. Soc., 43, 2225 (1921).
2. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, С. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, ЖОрХ, 7, 412 (1971).
3. М. М. Мовсумзаде, П. А. Гурбанов, А. Л. Шабанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2031 (1972).
4. М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, П. А. Гурбанов, Ш. С. Мурадова, ЖОрХ, 8, 2028 (1972).
5. Fluka Catalogue 1982/81. Copyright, 1982 by Fluka AG. Buchs, p. 451.

Армянский химический журнал т. 35, № 11, стр. 716—721 (1982 г.)

УДК 547.867.554

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИГАЛОГЕНЭФИРОВ С БЕНЗИЛАМИНОМ

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

Институт нефти и химии им. М. Азизбекова, Баку

Поступило 17 V 1982

Реакция бензиламина с  $\beta, \beta'$ -дигалогенэфирами приводит к соответствующим 4-бензилморфолинам. В случае 2-(2-хлорэтоксн)-1-хлорэтоксидоксана бензиламином замещается галоген, находящийся в 2-хлорэтоксидрадикале. Выяснено, что при взаимодействии 1,8-дигалоген-3,6-диоксооктанов с бензиламином образуется 7-бензилпергидро-1,4,7-диоксазониин.

Табл. 1, библиограф. ссылок 4.