

УДК 547.712

## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ СИММ-ГЕПТАЗИНА

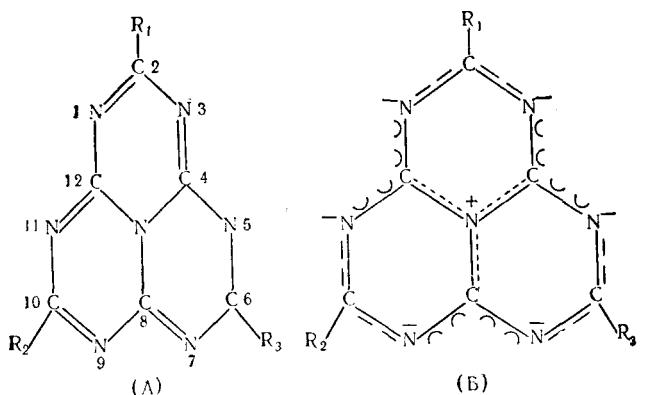
*A. И. Финкельштейн и Н. В. Спиридонова*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	900
2. Существует ли мелам? . . . . .	901
3. Мелем . . . . .	902
4. Мелон — вещество фараоновых змей . . . . .	905
5. Циамеллуровая кислота ее соли и амиды . . . . .	906
6. Гидромелоновая кислота . . . . .	908
7. Другие производные симм-гептазина . . . . .	910

### 1. Введение

Систему атомов (А), состоящую из шести углеродных и семи азотных атомов, называют<sup>1</sup> симм-гептазином.



Характер делокализации  $\pi$ -электронов кольца и их взаимодействие с  $n$ -электронами центрального атома азота отражено в структурной формуле (Б), написанной с использованием системы дополнительных условных обозначений<sup>2</sup> для случая, когда взаимодействие симм-гептазинового ядра с заместителями R отсутствует. Этот случай рассмотрен, с привлечением квантовой механики Полингом и Штурдивантом<sup>3</sup>, которые впервые предложили структурную формулу типа (А) для рассматриваемых соединений. Согласно данным этих авторов, порядок наименее удаленных (типа 1—2, 2—3, 6—7 и т. д.) связей C—N близок к 1,50; более близких к центру (типа 3—4, 4—5, 7—8, и т. д.) 1,36 и центральных связей — 1,28. Это соответствует междуатомным расстояниям, определенным по изогибридным корреляционным кривым<sup>4</sup> соответственно 1,33, 1,35, 1,37, что совпадает с величинами, приводимыми Полингом и Штурдивантом.

Производные симм-гептазина с заместителями типа  $R_1=R_2=R_3=NH_2$  (мелем) и  $R_1=R_2=R_3=OH$  (циамеллуровая кислота) известны очень давно. Так, мелем впервые получил Либих<sup>5</sup> в 1834 г., циамеллуровую кислоту получил Геннеберг<sup>6</sup> в 1850 г.

С тех пор эти соединения были надолго забыты и лишь в последнее время они вновь стали привлекать внимание исследователей. Тем не менее наши знания об этом своеобразном классе органических соединений очень ограничены. В частности до настоящего времени не синтезирован свободный симм-гептазин ( $R_1=R_2=R_3=H$ ), очень мало изучены другие производные симм-гептазина. Из практического применения известен лишь патент на использование циамеллуровой и гидромеллоновой кислот и их солей в фотографии<sup>7</sup> и патент на получение смол из мелема<sup>8</sup>, не получившие сколько-нибудь широкого распространения.

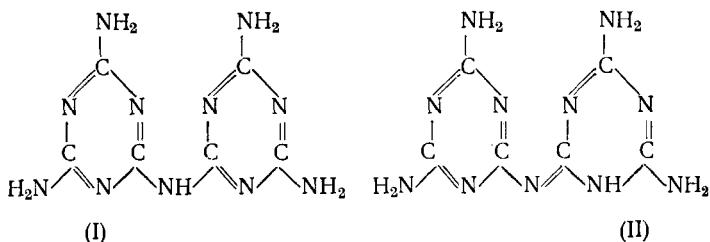
Однако перспективность указанного класса соединений не вызывает сомнений. Известно, например, что очень многие из них отличаются большой термической стойкостью, выдерживая без разложения температуры вплоть до красного каления. В то же время эти вещества отличаются большим разнообразием химических свойств, связанных с возможностью легко изменять характер заместителей  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ .

В данном обзоре рассматриваются химические и физико-химические свойства производных симм-гептазина с целью привлечь исследователей к более интенсивному изучению и использованию этого класса химических соединений.

## 2. Существует ли мелам?

Нагревание меламина при атмосферном давлении до 320° вызывает процесс дезаминирования с образованием продукта, практически нерастворимого в воде и плохо растворимого в кислотах и щелочах.

До настоящего времени считалось<sup>9, 10</sup>, что низкотемпературный продукт дезаминирования образуется путем отщепления одной молекулы амиака от двух молекул меламина. Это вещество названо Либихом<sup>11</sup> меламом. Структурная формула мелама (I) предложена Классоном<sup>12</sup> и принята позднейшими исследователями<sup>13</sup>



Проведенное в работе<sup>14</sup> исследование УФ спектра поглощения низкотемпературного продукта дезаминирования меламина показало наличие полос поглощения в щелочной среде с  $\lambda_{\text{max}}=285 \text{ m}\mu$ , в то время как в спектре меламина наиболее длинноволновая полоса имеет  $\lambda_{\text{max}}=236 \text{ m}\mu$ . Такое резкое различие в спектре поглощения не может быть объяснено, если принять структурную формулу (I), где два симметриазиновых кольца могут только сравнительно слабо взаимодействовать через две простые C—N связи. Поэтому была сделана попытка объяснить этот результат, модифицировав формулу (I) в структурную формулу (II).

Дальнейшее исследование ИК спектров<sup>15</sup> показало несостоительность и формулы (II), ввиду отсутствия в спектре продукта дезаминиро-

вания полосы с частотой  $1560 \text{ см}^{-1}$ , характерной для всех соединений, содержащих ядро симм-триазина с бензоидным строением ядра<sup>16</sup>. Вместо этой полосы в ИК спектре низкотемпературного продукта дезаминирования меламина наблюдались полосы поглощения 1615, 1435 и  $795 \text{ см}^{-1}$ , характерные (см. ниже) для производных симм-гептазина.

Для окончательно решения вопроса о механизме термического разложения меламина была поставлена специальная работа<sup>17</sup>. Сущность работы состояла в том, что по идеи В. Г. Заварова, производили определение не только количества выделившегося аммиака, но и прореагировавшего меламина. Последнее определение многие авторы<sup>12, 18</sup> не производили, что приводило к ошибочным результатам, так как разложение меламина происходит неполностью.

В работе<sup>17</sup> показано, что молярное отношение прореагировавшего меламина к выделившемуся аммиаку равно 1:1, а не 1:0,5, как следовало ожидать для мелама. Соотношение 1:1 свидетельствует, что низкотемпературным продуктом дезаминирования меламина является мелем, а не мелам. Следовательно, мелам не образуется при разложении меламина, не образуется мелам также и при разложении цианамида и дициандиамида<sup>17</sup>.

Получавшееся у других исследователей<sup>18</sup> отношение меньшее 1:1 объясняется тем, что они не учитывали содержание меламина в продукте реакции.

Почему же процесс дезаминирования не идет до конца?

Объяснение наблюдающихся явлений может быть дано, исходя из предположения, что процесс дезаминирования со значительной скоростью может происходить только в жидкой фазе. Поэтому процесс начинается при температуре несколько более низкой, чем температура плавления меламина ( $354^\circ$ ), так как небольшая примесь продуктов реакции понижает температуру плавления смеси. По мере увеличения содержания мелема температура плавления смеси, пройдя через минимум вблизи  $320^\circ$ , повышается, смесь затвердевает и процесс дезаминирования затормаживается. При более высокой температуре затвердевание смеси меламина с мелемом происходит при большем содержании мелема, поэтому в этих условиях достигается более полное дезаминирование. В присутствии легкоплавких веществ (например, дициандиамида) температура плавления смеси снижается, и образование мелема начинается при более низкой температуре.

Таким образом, можно сделать вывод, что вещество мелам самостоятельно в природе не образуется, хотя, вероятно, может быть синтезировано искусственно\*.

### 3. Мелем

Известны два способа получения мелема: 1) пиролиз<sup>5</sup> роданистого аммония до  $260^\circ$ ; 2) термическое разложение меламина, дициандиамида и цианамида<sup>9, 10, 17</sup>.

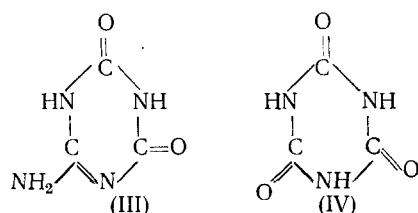
Мелем<sup>19</sup> представляет собой белый аморфный порошок, плохо растворимый в воде, в разбавленных кислотах и щелочах. Растворимость мелема в кислотах и щелочах в 2—3 раза лучше, чем в воде, поэтому он может быть очищен путем растворения в разбавленной кислоте и

\* Примечание при корректуре. После написания обзора нам стала известна статья Такимото<sup>33</sup>, который показал, что при разложении меламина все же образуется крайне незначительное количество мелама. Способ синтеза алкилпроизводных мелама из хлоралкилпроизводных симм-триазина описан в последнее время в<sup>34</sup>. Проведенная нами проверка показала хорошую воспроизводимость этого способа и совпадение спектров полученных соединений со спектрами мелама, приведенного в<sup>33</sup>.

ТАБЛИЦА 1

Соединение	Константы ионизации	Данные <sup>1,23</sup>	Данные <sup>27</sup>
Мелем	$Kb_1$ $Kb_2$ $Kb_3$ $Ka_1$	$10^{-12}$ $6 \cdot 10^{-14}$ $10^{-16}$ $2,5 \cdot 10^{-13}$	Нет данных То же » »
2-Окси-6, 10-диамино-симм-гептазин	$Kb_1$ $Kb_2$ $Ka_1$ $Ka_2$	$1,2 \cdot 10^{-12}$ $2,5 \cdot 10^{-15}$ $7,9 \cdot 10^{-13}$ 10	Нет данных
2,6-Диоксиамино-симм-гептазин	$Kb_1$ $Ka_1$ $Ka_2$	$6 \cdot 10^{-13}$ $3,2 \cdot 10^{-7}$ $1,2 \cdot 10^{-9}$	Нет данных
Циамеллуровая кислота	$Ka_1$ $Ka_2$ $Ka_3$	$8,7 \cdot 10^{-4}$ $5,6 \cdot 10^{-7}$ $4,6 \cdot 10^{-10}$	$10^{-3}$ $6,3 \cdot 10^{-7}$ $1,2 \cdot 10^{-9}$
Гидромеллоновая кислота	$Ka_1$ $Ka_2$ $Ka_3$	10 $1,4 \cdot 10^{-2}$ $7,7 \cdot 10^{-6}$	Нет данных $3,16 \cdot 10^{-3}$ $1,26 \cdot 10^{-5}$

осаждением нейтрализацией. При кипячении с 4 N едким калием дает циамеллуровую кислоту ( $R_1=R_2=R_3=OH$ ), в более концентрированных щелочах при длительном кипячении симм-гептазиновое кольцо распадается и образуется аммелидпроизводное симм-триазина (III):



В более мягких условиях мелем может давать<sup>20</sup> смешанные амино-оксипроизводные симм-гептазина, которые рассматриваются как амиды циамеллуровой кислоты:monoамид ( $R_1=NH_2$ ,  $R_2=R_3=OH$ ) и диамид ( $R_1=R_2=NH_2$ ;  $R_3=OH$ ).

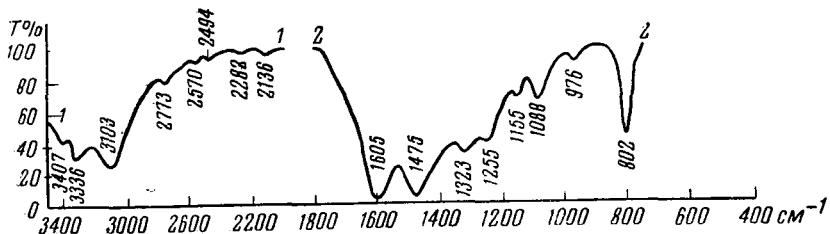


Рис. 1. Спектр поглощения мелема в инфракрасной области; 1 — 1%, призма LiF; 2 — 1%, призма NaCl (ИКС-14)

В кислотах мелем значительно более устойчив и выдерживает не-продолжительное кипячение с азотной или соляной кислотами<sup>21</sup>. При нагревании в кислотах при повышенной температуре разлагается через промежуточные продукты до циануровой кислоты (IV).

По своим свойствам мелем является амфотерным соединением с очень слабыми кислотными и щелочными свойствами с некоторым преобладанием последних (константы диссоциации приведены в табл. 1).

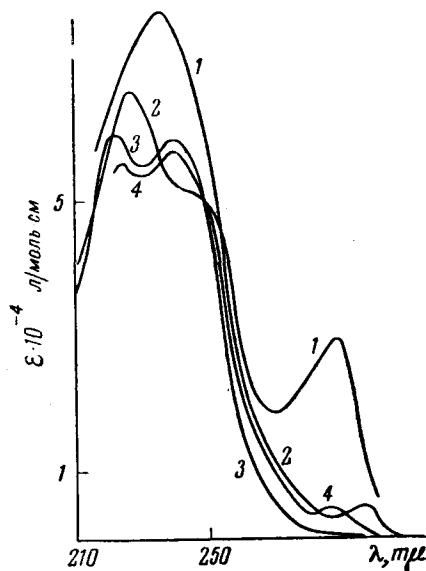


Рис. 2. Ультрафиолетовые спектры мелема рН: 1 — (-1,7), 2 — (+1,1), 3 — (+7,0), 4 — (+14,0)

теризуется двумя интенсивными полосами поглощения при 240 и 222  $\mu\text{m}$ . Как и следовало ожидать, интенсивные полосы мелема сдвинуты в длинноволновую сторону спектра по сравнению с соответствующим производным симм-триазина, дающим максимум<sup>24</sup> при 206  $\mu\text{m}$ .

В спектрах однократно ионизованной и протонизированной форм, наряду с сильным поглощением в области 210—250  $\mu\text{m}$  имеется сравнительно слабое поглощение при 296 и 285  $\mu\text{m}$  соответственно. Эти полосы очень удобны для аналитических целей, они позволяют производить определение мелема в смеси с другими производными симм-гептазина и симм-триазина.

Детальное исследование молекулярного строения мелема приводит к структурной формуле<sup>15</sup>.

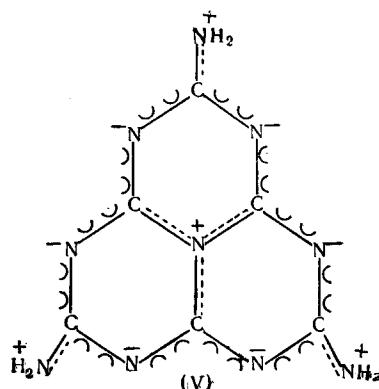
Мелем термически стойкое соединение. Он выдерживает нагревание до 450° без заметных изменений. При более высоких температурах мелем частично разлагается, образуя мелон и выделяет газы: аммиак, азот и дициан<sup>19</sup>. При действии аммиака под давлением и высокой температуре мелем превращается в меламин<sup>19</sup>.

Мелем является побочным продуктом синтеза меламина из дициандиамида и может содержаться в значительном количестве не только в сыром, но также и в перекристаллизованном<sup>14</sup> продукте.

Молекулярное строение мелема изучено по инфракрасным и ультрафиолетовым спектрам.

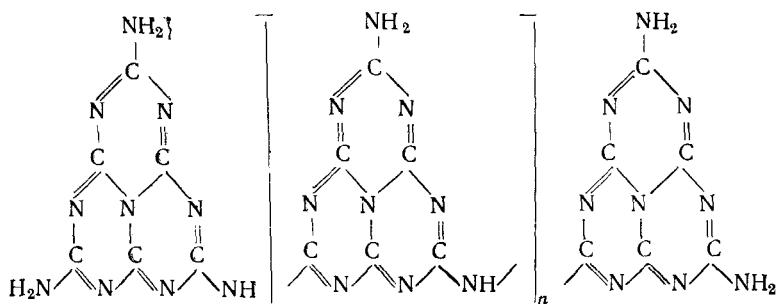
В ИК спектре<sup>15, 22</sup> наблюдаются все три характерные для симм-гептазинового кольца полосы поглощения: 1605, 1475, и 802  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1). ИК спектр дейтеромелема<sup>15</sup> подтверждает это отнесение. В области валентных NH полос наблюдается спектр, характерный для амидов — три размытые полосы поглощения (3403, 3336 и 3103  $\text{cm}^{-1}$ ), свидетельствующие о наличии сильных межмолекулярных водородных связей и о сильном взаимодействии аминогрупп с кольцом.

УФ спектр мелема<sup>23</sup> и его ионных форм приведен на рис. 2. Спектр поглощения нейтральной формы характеризуется двумя интенсивными полосами поглощения с максимумами при 240 и 222  $\mu\text{m}$ .



#### 4. Мелон — вещество «фараоновых змей»

При горении роданистой ртути образуются причудливой формы образования отдаленно напоминающие клубок змей — «фараоновы змеи» и состоящие из желтого вещества — мелона. Это название дано Либихом<sup>5, 25</sup>, который получал мелон термическим разложением роданистого аммония, меламина и мелема. В дальнейшем исследование мелона продолжали Классон<sup>12</sup> и Франклайн<sup>26</sup>, Редеман и Лукас<sup>13</sup> предложили структурную формулу мелона в виде полимера, состоящего из ряда симм-гептазиновых колец, соединенных через атомы азота (иминными мостиками):



В работе<sup>22</sup> проведено исследование ИК спектров образцов мелона, полученного термическим разложением меламина, псевдотиоцианогена, роданистого аммония и роданистой ртути. Оказалось, что спектры мелона (рис. 3), полученного из перечисленных веществ, идентичны, следовательно, мелон представляет собой индивидуальное вещество. Сравнение спектров мелона и мелема в области полос поглощения NH-связей

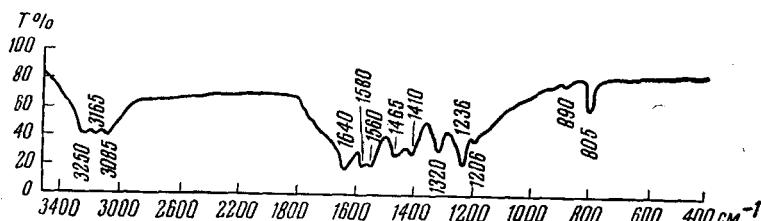


Рис. 3. Инфракрасный спектр мелона в КВг

зей показывает их большое сходство, что подтверждает предположение<sup>13</sup> о том, что основу мелона составляют ядра симм-гептазина. Наибольшие отличия в спектре связаны с полосами поглощения NH-связей. Рассмотрение характера этих полос<sup>22</sup> показало, что соединение ядер симм-гептазина происходит через иминные мостики.

Полос поглощения, которые можно было бы отнести к ядрам симм-триазина, не обнаружено, что отвергает высказанное Мэем<sup>18</sup> предположение о возможности вхождения этих ядер в состав мелона. Однако в продуктах термического разложения аммелида и аммелина полосы, характерные для симм-триазина, присутствуют.

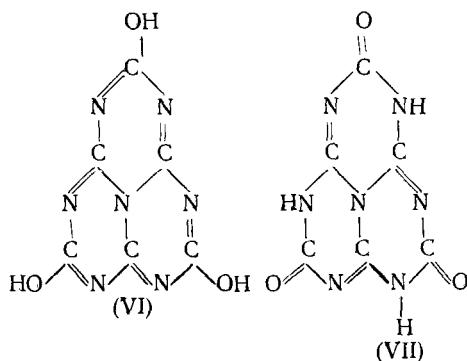
Химические свойства также подтверждают близость молекулярного строения мелема и мелона. Так, гидролиз обоих соединений в щелочах дает циамеллуровую кислоту, сплавление с роданистым калием — гидромелоновую кислоту (см. ниже).

Мелон практически нерастворим в воде, в разбавленных кислотах и щелочах. Термически стоек до красного каления.

Было бы любопытно исследовать возможность использования мелона в качестве катализатора, абсорбента, ионно-обменной смолы и т. п. Однако работ по использованию мелона пока нет.

### 5. Циамеллуровая кислота, ее соли и амиды

Как уже отмечалось, гидролиз мелема в щелочах дает соли циамеллуровой кислоты ( $R_1=R_2=R_3=\text{OH}$ ). Этую кислоту впервые получил и выделил Геннеберг<sup>6</sup>, который приписал ей формулу  $\text{H}_3\text{C}_6\text{O}_3\text{N}_7$ . Дальнейшие исследования молекулярного строения были предприняты Классоном<sup>12</sup> и Франклином<sup>26</sup>, которые предложили различные структурные формулы, но лишь в 1937 г. Полинг и Штурдивант<sup>3</sup> предложили правильную структурную формулу (VI), согласующуюся с ее химическими свойствами<sup>27</sup>. В отношении молекулярного строения циамеллуровой кислоты важным вопросом является выбор между окси- и оксоформами (структурные формулы VI и VII). Этот вопрос для различных случаев исследовал Шейнкер<sup>28</sup>, который показал, что обычно реализуется оксо-форма, но в тех случаях, когда образование окси-формы связано с большим выигрышем энергии за счет сопряжения связей, наблюдается либо тautомерное равновесие, либо преобладает окси-форма. Для решения этого вопроса мало что может дать параллелизм циамеллуровой и циануровой (IV) кислот в таких химических свойствах, как образование солей (например, обе кислоты дают медно-аммиачную соль) и хлоридов, так как в этих случаях циануровая кислота образует производные, относящиеся к окси-форме.



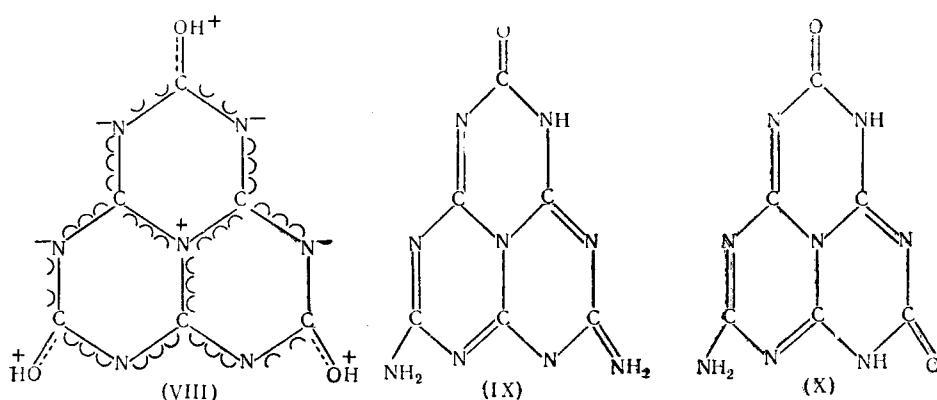
Циамеллуровая кислота  
в окси-форме

Циамеллуровая кислота  
в оксо-форме

Большее значение имеет рассмотрение данных физико-химических методов исследования. Так, исследование магнитной восприимчивости<sup>29</sup> говорит в пользу структуры VI.

Исследование ИК спектров<sup>15</sup> (рис. 4) показывает отсутствие полос, которые можно было бы отнести к карбонильной связи. Наблюдаемые интенсивные полосы относятся к симм-гептазиновому кольцу.

УФ спектры, по-видимому, также подтверждают эту точку зрения. Так, при рассмотрении табл. 2, в которой представлены спектры молекул и ионов амино-, окси-производных симм-гептазина по данным<sup>1</sup>, обращает на себя внимание отклонение от общей закономерности (согласно которой ожидается оксо-строение) для случая нейтральной циамеллуровой кислоты. Сравнение спектров мелема и циамеллуровой кислоты<sup>23</sup> также говорит в пользу окси-формы. Таким образом, строение циамеллуровой кислоты, с учетом взаимодействия связей можно изобразить структурной формулой (VIII).



Циамеллуровая кислота сравнительно плохо растворима в воде<sup>27</sup> — на этом основано ее получение из солей, образующихся при гидролизе мелема. Константы диссоциации циамеллуровой кислоты приведены в табл. 1. Из солей циамеллуровой кислоты описаны<sup>18</sup> трикалиевая, тринатриевая, медноаммонийно-аммиачная  $[\text{CuNH}_4(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)\text{NH}_3]$  и ртутная  $[\text{Hg}_3(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3)]$ . Первые две соли растворимы в воде, особенно в горячей, вторые — нерастворимы.

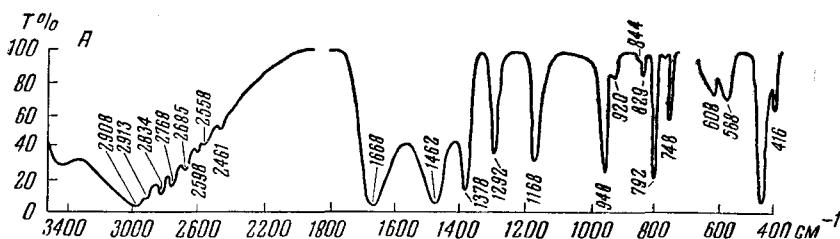
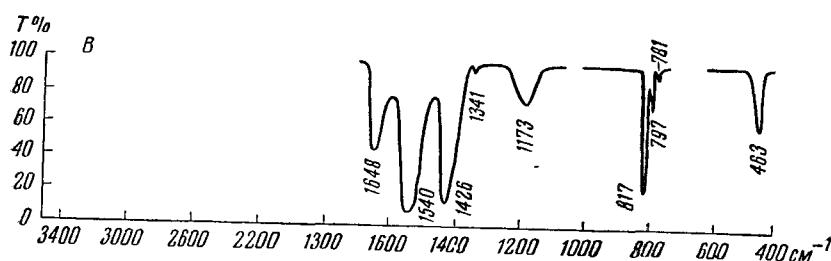


Рис. 4. Ифракрасные спектры: A — циамеллуровой кислоты; B — циамеллурата калия

Триамид циамеллуровой кислоты — мелем описан ранее. Моно- и диамиды (IX) и (X) синтезированы совсем недавно<sup>20</sup>.

диамиды (II) и (I) синтезированы совсем недавно<sup>1</sup>. По свойствам эти вещества представляют собой белые аморфные порошки, разлагающиеся не плавясь при 350°. Практически нерастворимы в воде и органических растворителях; лучше растворяются в минеральных кислотах и щелочах, с которыми образуют соли. Молекулярное строение моно- и диамидов изучено<sup>1</sup> спектральными методами. Интересно отметить, что в отличие от циамеллуровой кислоты они находятся в оксо-форме. Это объясняется тем, что образование оксо-формы моно- и диамидов не связано со значительным разрушением системы сопряженных связей.

ТАБЛИЦА 2

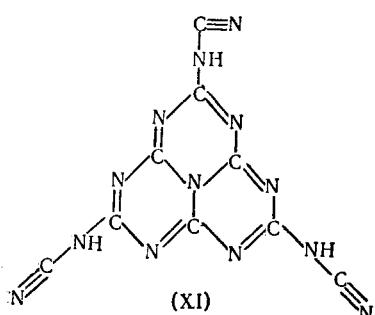
Схемы двойных связей	Полосы поглоще- ния	2,6,10-триамино- симм-гептазин (мелем)	2-окси-6,10- диамино-симм- гептазин	2,6-дикси-10- амино-симм- гептазин	2,6,10-три- окси-симм- гептазин (циамеллуро- вая кислота)
	I	222 240	60 000 59 000	225 250 пле- чо	41 000 33 200
	II	—	—	—	—
	III	—	—	—	—
	I	227 245 пле- чо	65 000 500 000	220 250 пле- чо	43 000 слабое
	II	—	—	—	—
	III	296	4000	290	2200
	I	236	78 000	226	43 100
	II	288	29 000	286	2800
	III	—	—	380	7200
	I	—	—	218	33 000
	II	229	39 500	—	—
	III	—	—	228	530
				215 235	33 000 198 000
				плечо	48 000 15 000
					208 235
					48 000 15 000
					плечо

Кислотно-основные свойстваmono- и диамидов представлены в табл. 1. Данные по УФ спектрам циамеллуровой кислоты и ее амидов суммированы в табл. 2. По диагонали табл. 2 расположены данные для нейтральных молекул, выше диагонали — данные для отрицательных ионов (последовательно для первой, второй и третьей диссоциации), ниже диагонали — данные для положительных ионов (последовательно для первого, второго и третьего присоединения протона).

## 6. Гидромелоновая кислота

В 1835 г. Гмелин<sup>30</sup> получил трикалиевую соль гидромелоновой кислоты нагреванием ферроцианата калия с серой. Он получил и другие соли гидромелоновой кислоты, но из-за неточности анализа не смог установить ее формулу. Трикалиевая соль гидромелоновой кислоты была позднее получена Либихом<sup>31</sup> растворением мелона в расплавленном тиоцианате калия. В результате многочисленных анализов калиевых и серебряных солей Либих установил брутто-формулу гидромелоновой кислоты  $C_9H_3N_{13}$ . Классон<sup>12</sup> в 1886 г. предложил структурную формулу в виде  $(C_3N_3)_3(NH)_3N$ , Франклайн в 1935 г. относил гидромелоновую кислоту к производным гексаметиленетрамина. Лишь в

1937 г. Полинг и Штурдивант на основании аналогии трицианамида симм-триазина  $C_3N_3(HNCN)_3$  и гидромелоновой кислоты  $C_6N_7(HNCN)_3$  предложили структурную формулу (XI).



Гидролитическое разложение гидромелоновой кислоты в кислой и щелочной средах с образованием циамеллуровой кислоты, амиака и углекислого газа подтверждает структуру XI. Исследование ультрафиолетовых<sup>23</sup> и инфракрасных<sup>15</sup> спектров также согласуется со структурой XI, при учете взаимодействия связей. Так, в ИК спектре (рис. 5) наблюдаются все три полосы, характерные для симм-гептазинового кольца.

Значение частоты  $C \equiv N$  здесь  $2245 \text{ см}^{-1}$ , что близко к значению частоты  $C \equiv N$  в ацетонитриле ( $2249 \text{ см}^{-1}$ ) и несколько больше, чем в цианамиде. Это легко объяснить тем, что ядро циамеллуровой кислоты более электрофильно, чем цианидная группа, и оттягивает на себя неподеленную пару электронов атома азота. Величина частоты группы

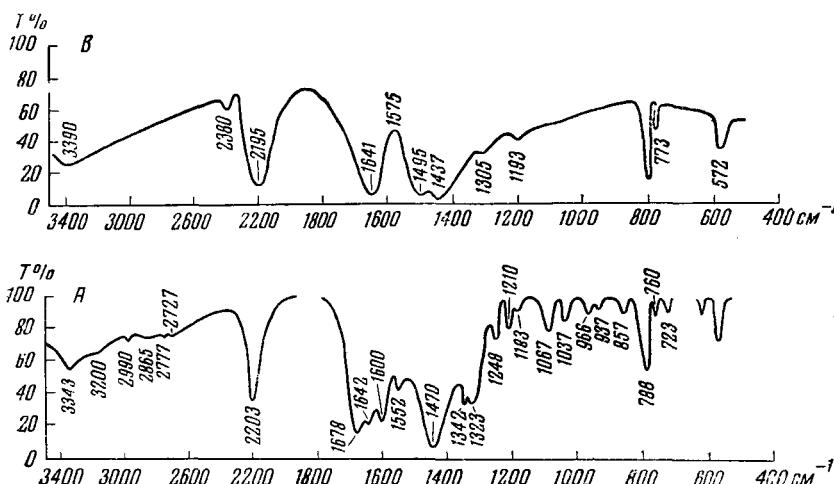


Рис. 5. Инфракрасные спектры: A — гидромелоновой кислоты, B — гидромелоната калия

$\text{C} \equiv \text{N}$  в гидромелонате калия  $2180 \text{ см}^{-1}$  является промежуточным между значением частоты  $C \equiv N$  в цианамиде  $\text{H}_2\text{N}^+ \equiv \text{C} \equiv \text{N}^- - 2220 \text{ см}^{-1}$ ,

и в натриевой соли цианамида  $\text{Na}^+ [\text{HN} \cdots \text{C} \equiv \text{N}]^- - 2096 \text{ см}^{-1}$ . Это явление объясняется тем, что отрицательный заряд с атома азота переходит частично в циамеллуровое ядро, поэтому состояние цианамидного азота в гидромелонате более близко к состоянию этого атома в цианамиде. В области  $1400-1700 \text{ см}^{-1}$  в спектре гидромелоната калия

имеется две полосы:  $1655 \text{ см}^{-1}$  и  $1430 \text{ см}^{-1}$ . Полоса  $1430 \text{ см}^{-1}$  характерна для циамеллурового ядра так же, как полоса  $1560 \text{ см}^{-1}$  характерна для кольца симм-триазина. Другая полоса  $1655 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, в значительной степени определяется характером внешней части молекулы.

Характерна для производных циамеллуровой кислоты также полоса поглощения в области  $802 \text{ см}^{-1}$  (в спектре гидромелоната калия —  $794 \text{ см}^{-2}$ ). В УФ спектре молекулярно-ионных форм гидромелоновой кислоты (рис. 6) максимум поглощения сдвинут по сравнению с мелемом в длинноволновую область ( $250$ — $290 \text{ м}\mu$ ), что указывает на очень сильное взаимодействие циамеллурового кольца с нитрильной группой через две связи  $\text{C}=\text{N}$ . При этом на иминный атом азота приходится больший положительный заряд, облегчающий диссоциацию  $\text{N}-\text{H}$ . Поэтому гидромелоновая кислота должна относиться к сильным кислотам (табл. 1).

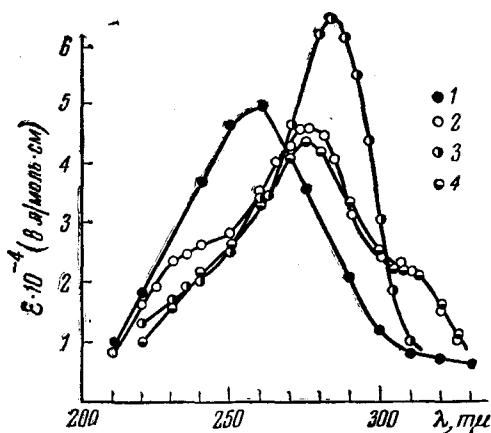


Рис. 6. Ультрафиолетовые спектры гидромелоновой кислоты рН: 1 — (-2), 2 — (+0,7), 3 — (+7,0), 4 — (+9,0)

## 7. Другие производные симм-гептазина

Лишь в одной работе<sup>13</sup> сообщается о других производных симм-гептазина.

1. Трихлор-симм-гептазин (трихлорциамеллур) приготовлен<sup>13</sup> взаимодействием циамеллурата калия с пятихлористым фосфором в запаянной ампуле при  $100$ — $139^\circ$ . После удаления окси-хлорида фосфора и хлорида калия, оставался светло-желтый порошок, нерастворимый в органических соединениях (испытаны хлороформ, анизол, нитробензол, ацетонитрил и *o*-дихлорбензол). Вещество не плавится, но возгоняется (вероятно, с частичным окислением). Вместо циамеллурата калия для получения трихлор-симм-триазина можно использовать циамеллуровую кислоту.

2. N-Трибензил-симм-гептазин (N-трибензил-циамеллурат) образуется<sup>13</sup> при действии эквимолярных количеств циамеллурата натрия и хлорбензола в запаянной ампуле при  $100^\circ$  в течение суток, с последующим 12-часовым нагреванием при  $156^\circ$ . Экстракция бензолом и дополнительная перекристаллизация из этилового спирта дает бесцветные иглообразные кристаллы вещества, плавящегося при  $283$ — $284^\circ$ .

Омыление водным раствором едкого калия дает N-бензилбензамид, что указывает на образования N-производного симм-гептазина.

3. Триметил-симм-гептазин получен<sup>13</sup> двухкратной обработкой циамеллуровой кислоты избытком диазометана. Химические и физико-химические вещества не изучены.

Сообщений о синтезе других производных симм-гептазина в нашем распоряжении не имеется.

Из приведенного обзора видно, что производные симм-гептазина относятся к наиболее неизученным классам органических соединений. Если не считать двух патентов, использование этого класса соединений еще не начато. В отличие от производных симм-триазина, которые уже сравнительно давно и в широких масштабах используются в разных отраслях промышленности и в сельском хозяйстве, потенциальные возможности производных симм-гептазина совершенно не использованы.

Если сравнивать с производными симм-триазина, то в отношении их такое же положение было 10—15 лет тому назад.

Есть ли основания рассчитывать на перспективность использования этих соединений в промышленности и сельском хозяйстве? На наш взгляд такие основания имеются. Прочное ядро симм-гептазина позволяет надеяться на использование производных симм-гептазина в промышленности пластмасс для производства термостойких пластиков, в качестве катализаторов для процессов, протекающих при 300—400° и т. д.

Сильное взаимодействие симм-гептазинового кольца с амино- и окси-группами делает их высоко полярными, что вместе с малой растворимостью этих соединений дает основание рассчитывать на возможность их использования в качестве адсорбентов и ионно-обменных смол.

Высокое содержание азота (в некоторых случаях до 70%) дает основание думать о возможности применения производных симм-гептазина в сельском хозяйстве.

Близость химического строения производных симм-гептазина к ряду физиологически активных веществ (в том числе противоракового действия) дает основание думать о применении этих соединений в фармакологии.

Таким образом, есть все основания ожидать бурного развития исследований, способствующих использованию этого перспективного класса органических соединений и не будет ничего удивительного, если в самое ближайшее время производные симм-гептазина станут объектом многотоннажного производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Н. Бойцов, А. И. Финкельштейн, ЖХХ, **32**, 3439 (1962).
2. А. И. Финкельштейн, ЖФХ, **31**, 1659 (1957).
3. L. Pauling, H. Sturdivant, Proc. Nation. Acad. Sci. Amer., **23**, 616 (1947).
4. А. И. Финкельштейн, Труды по химии и хим. технологии, 1961, выл. 4, 714.
5. J. Liebig, Ann. Chem., **10**, 10 (1834).
6. W. Неппенберг, Ann. Chem. Pharm., **73**, 288 (1850).
7. Kodac Soc. апол. Belg., 555, 209, 15 (1957).
8. M. L. Scott, Am. pat. 2457404, декабрь, 28, 1948; С. А., **43**, 4894е (1949).
9. Л. Ф. Фокин, Химия цианамида и его производных, Петроград, 1920.
10. A. Gams, G. Widmer, W. Fisch, Brit. Plast., **14**, 508 (1943).
11. J. Liebig, Ann. Chem. Pharm., **50**, 337 (1844).
12. K. Klässon, J. pr. Chem. (2), **33**, 287 (1886).
13. C. E. Redemappi, H. J. Lucas, J. Am. Chem. Soc., **62**, 842 (1940).
14. А. И. Финкельштейн, В. И. Заграницкий, ЖФХ, **29**, 1937 (1955).
15. А. И. Финкельштейн, Оптическая спектроскопия, **6**, 33 (1959).
16. А. И. Финкельштейн, Там же, **5**, 264 (1958).
17. А. И. Финкельштейн, ЖХХ, **31**, 1132 (1961).
18. H. May, J. Appl. Chem. (L), **9**, 340 (1959).
19. B. Vappi, S. A. Miller, Chem. Rev., **58**, 131 (1958).
20. Е. Н. Бойцов, А. И. Финкельштейн, ЖХХ, **32**, 321 (1962).
21. А. И. Финкельштейн, Е. Н. Бойцов, Авт. свид. СССР, № 144851 от 24 апреля 1961 г.
22. Б. В. Хорошева, А. И. Финкельштейн, ЖФХ, **36**, 1055 (1962).
23. А. И. Финкельштейн, Оптика и спектроскопия, **12**, 204 (1962).
24. Е. Н. Бойцов, А. И. Финкельштейн, В. А. Петухов, Там же, **13**, 274 (1962).
25. J. Liebig, Ann. Phys., **34**, 584 (1835).
26. E. C. Franklin, J. Am. Chem. Soc., **44**, 505 (1922).
27. C. E. Redemappi, H. J. Lucas, Там же, **61**, 3420 (1939).
28. Ю. Н. Шейнкер, Докт. диссертация, ВНИХФИ, 1959 г.
29. J. Magiha, J. Chem. Soc. Japan Proc. Chem. Sect., **71**, 627 (1950).
30. L. Gmelin, Ann. Pharmacie, **15**, 252 (1836).
31. J. Liebig, Ann. Chem., **95**, 257 (1855).
32. E. C. Franklin, The Nitrogen System of Compounds, New York, 1936.
33. M. Takimoto, Kоге кагаку дзасси, **64**, 1452 (1961).
34. W. J. Schnabel, R. Raetz, J. Org. Chem., **27**, 2514 (1962).

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной промышленности и продуктов  
органического синтеза. Дзержинский филиал