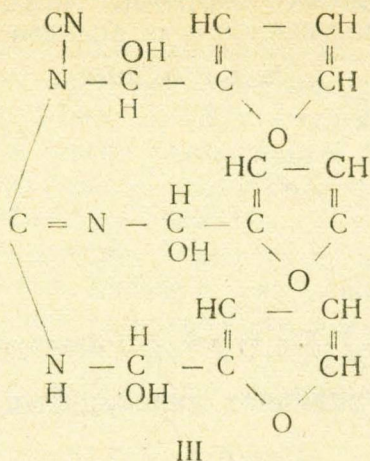
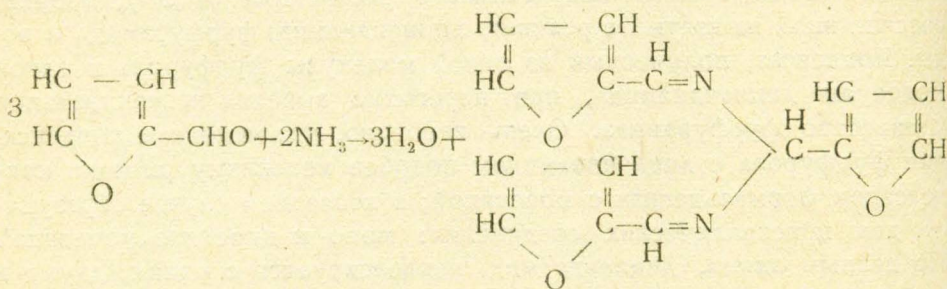




Соединение III при перегонке разлагается с выделением фурфурамида и воды. Оставшаяся в колбе масса после перегонки не растворялась в органических растворителях и не плавилась. Поскольку фурфураמיד получается при прямом воздействии водного раствора аммиака на фурфурол³, то механизму конденсации фурфурола с дициандиамидом и образованию фурфурамида можно дать еще другое, возможное объяснение: сначала дициандиамид превращается в меламина, мелен и аммиак; в дальнейшем часть фурфурола конденсируется с меламинам и дает нерастворимую и неплавящуюся массу, другая же часть фурфурола, реагируя с аммиаком, образует фурфураמיד и воду:



Опыты, поставленные с дициандиамидом и бензальдегидом с целью получения гидробензамида, не дали положительных результатов.

Экспериментальная часть

Опыт I. — Смесь, 40 г дициандиамида, 46 г фурфурола и 2 г хлористого цинка, нагревалась на парафиновой бане при 120—150° с перемешиванием и обратным холодильником, поддерживалось легкое кипение в течение 4,5 часов. Содержимое колбы в нагретом состоянии переливалось в 200 мл холодной воды. Полученная твердая масса промывалась водой и высушивалась. Высушенная масса, весящая 55,18 г, после переработки соляной кислотой приобретала

черный цвет и не плавилась. Полученный конденсат вместе с некоторыми пресспорошками в определенных процентных соотношениях хорошо прессовался с образованием блестящих высококачественных изделий.

Опыт 2.—Осадок, полученный так же, как и в первом опыте, частично растворялся в горячей воде. Растворенная часть составила 25%, из нее путем кристаллизации выделился осадок с т. пл. 205°, характеризовавшийся как дициандиамид, другая же часть при нагревании до 250° не плавилась. Осадок после промывки горячей водой не растворялся в органических растворителях.

Опыт 3.—В реакцию было взято 20 г дициандиамида, 46 г фурфурола и 2 г хлористого цинка. После 4,5 час. нагревания на электрической плитке смесь подверглась перегонке. Отгон в количестве 0,86 г характеризовался как фурфурамид: хорошо растворялся в спирте и эфире, плавился при 117°.

Анализ фурфурамида

0,1572 г, 0,1662 г вещ.; 0,3852 г, 0,4116 г CO_2 ;

0,0684, 0,0684 г H_2O ;

Найдено: % С 66,83; 67,54;

% Н 4,88; 4,63.

$(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_3\text{N}_2$. Вычислено: % С 67,13; % Н 4,47.

После перегонки в колбе осталось блестящее твердое вещество, не растворимое в обычных растворителях.

Опыт 4. — Смесь, 20 г дициандиамида, 69 г фурфурола и 1 г хлористого цинка, нагревалась 4 часа в круглодонной колбе с обратным холодильником на электрической плитке, после чего была подвергнута перегонке. Перегон (28 г) через некоторое время частично кристаллизовался. Кристаллическая часть, весящая 8,5 г, характеризовалась как фурфурамид с т. пл. 117°. Оставшаяся жидкая часть состояла из двух слоев и весила 19,5 г. Нижний тяжелый слой характеризовался как фурфурол с т. к. 155° (680 мм), верхний же слой, весящий 7,5 г, характеризовался как вода с т. к. 97° (680 мм). Остаток в колбе в обыкновенных растворителях не растворялся.

Опыт 5.—10 г дициандиамида и 34,5 г фурфурола нагревалось по примеру 3-го опыта, только без хлористого цинка. Отогналось 20 г незатвердевающей жидкости, характеризующейся как фурфурол.

Реакция между бензальдегидом и дициандиамидом

Смесь, 10 г дициандиамида, 37,8 г бензальдегида и 0,5 г безводного хлористого цинка, нагревалась в круглодонной колбе с обратным холодильником 2,5 часа. Дициандиамид и бензальдегид были взяты в молярных соотношениях 1 : 3. За время нагревания поддерживалось сначала сильное, а затем легкое кипение. Примерно через

$\frac{3}{4}$ часа после начала нагревания дициандиамид растворился в бензальдегиде. После окончания нагревания содержимое колбы было подвергнуто перегонке, при этом наблюдалось выделение аммиака. Перегон весил 30,47 г, из него был отделен водный слой—1,93 г. Неперегнавшийся остаток в колбе, представлявший собой очень вязкую жидкость темнокоричневого цвета, весил 14,49 г и при охлаждении затвердевал. Отгон был подвергнут фракционированной перегонке и собраны фракции: 1) до 100°—0,72 г; 2) от 100—175°—20,82 г и остаток—7 г. Отгон, полученный от 100—175°, представлял в основном бензальдегид.

В ы в о д ы

1. Фурфурол, конденсируясь с дициандиамидом, образует смолу, которая после переработки соляной кислотой превращается в неплавящееся, черного цвета, вещество.

2. Смола после переработки соляной кислотой хорошо прессуется с некоторыми пресспорошками и дает изделия высокого качества.

3. Конденсация фурфурола с дициандиамидом протекает в присутствии хлористого цинка.

4. Конденсат, полученный из трех молей фурфурола и одного моля дициандиамида, при перегонке выделяет фурфурамид и воду.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Ripper, K.* Англ. патент 382271, 1932, дополнение к патенту 287177; Chem. Abs. 1933, 27, 4431.
2. *Einhorn, A.*, Ann., 1908, 361, 113; Chem. Abs. 1908, 2, 2682.
3. *Meunier, G.*, Les matieres grasses. 1916, 9, 4517. Chem. Abs. 1916, 10, 2805.

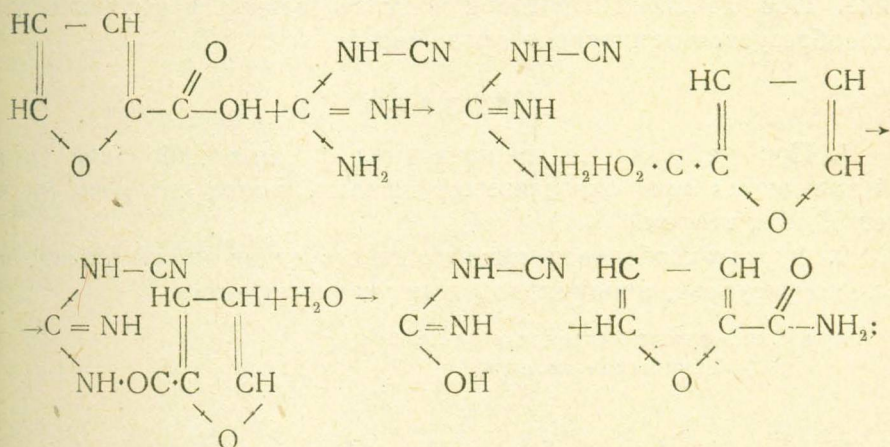
С о о б щ е н и е II.

Получение амида пироглизовой кислоты из дициандиамида и фуран- α -карбоновой кислоты

По общему химическому характеру фуран- α -карбоновая и бензойная кислоты обладают большим сходством. Фуран- α -карбоновая кислота реагирует с бромом и образует 5-бром-2-карбоновую кислоту; при действии азотной кислоты получается нитросоединение. Водород, в присутствии палладия, восстанавливает фуран- α -карбоновую кислоту до тетрагидропироглизовой кислоты и т. д. Желательно было узнать, как реагирует пироглизовая кислота с дициандиамидом, поскольку в одной из наших работ было доказано, что бензойная кислота реагирует с дициандиамидом с образованием бензонитрила с хорошим выходом.

Поставленные опыты доказали полностью, что продуктом взаимодействия дициандиамида с фуран- α -карбоновой кислотой является не фуран- α -нитрил, а амид пироглизовой кислоты. В данном случае фуран- α -карбоновая кислота действует на дициандиа-

мид аналогично уксусной, пропионовой и масляной кислотам. Реакция получения амида пироглизово́й кислоты была проведена аналогично реакции получения бензонитрила из дициандиамида и бензойной кислоты. Дициандиамид и фуран- α -карбоновая кислота были взяты в реакцию в отношении 1 : 3. Механизм реакции между дициандиамидом и фуран- α -карбоновой кислотой подобен механизму реакции между дициандиамидом и жирными кислотами, что схематически можно выразить следующим образом:



затем реагируют вторая и третья молекулы фуран- α -карбоновой кислоты. Выход амида фуран- α -карбоновой кислоты составил 57,19 % теории, рассчитанной на взятую в реакцию кислоту. В продуктах реакции, кроме амида фуран- α -карбоновой кислоты, были найдены: непрореагировавшая пироглизиновая кислота и двуокись углерода.

Экспериментальная часть

Была подвергнута перегонке смесь, состоящая из 1,5 г дициандиамида и 6 г фуран- α -карбоновой кислоты (1:3). Перегонка производилась очень медленно, на голлом огне; при этом образовалось 3,42 г закристаллизовавшейся в холодильнике жидкости и 1,15 г неперегнавшегося остатка в колбе. Нижеследующая таблица дает результаты проведенных опытов.

№ по поряд.	В з я т о		П о л у ч е н о	
	Дициандиамид в г	2-фуран-карбо- новая к-та в г	Перегон в г	Остаток в г
1	1,5	6,0	3,42	1,15
2	1,5	6,0	2,5	1,27
3	2,83	11,33	4,52	3,11
4	1,5	6,0	2,75	1,1

Полученные кристаллы имели т. пл. 128—132°, их промыли эфиром, в котором растворилась незначительная часть. Выкристаллизо-

вавшийся из эфирного фильтрата осадок имел т. пл. $124-130^{\circ}$ и был охарактеризован как фуран- α -карбоновая кислота. Осадок, оставшийся на фильтре, частично растворился в холодном спирте и хорошо — в горячем. Осадок, промытый эфиром, был еще промыт водой, где он частично растворился; нерастворенная часть характеризовалась как фурфуриламид с т. пл. $141-142^{\circ}$; он сублимировался в форме игольчатых кристаллов. При действии раствора едкого натрия на раствор фурфуриламида в бромной воде получается пурпурное окрашивание. При действии баритовой воды на раствор фурфуриламида в воде образуется темносинее окрашивание.

В ы в о д ы

1. При действии на дициандиамид фуран- α -карбоновой кислотой получается амид пироглизиновой кислоты; выход которого составляет $57,19\%$ теории.

2. Фуран- α -карбоновая кислота действует на дициандиамид аналогично уксусной, пропионовой и масляной кислотам.

Армянский филиал Академии наук СССР
Химический институт