

М. Т. Дангян

Получение азотсодержащих органических соединений на базе цианамид кальция¹

Амиды, амины, имины и нитрилы, имеющие весьма большое значение в деле приготовления ВВ, медикаментов, красителей и других химических веществ, получаются, как известно, при помощи некоторых азотсодержащих соединений: аммиака, цианистого калия, азотной и азотистой кислот, аммониевых солей кислот и др. Мы поставили перед собой цель—для получения амидов, аминов, иминов и нитрилов взять другое азотсодержащее исходное соединение, которое имеется на месте, вместо аммиака и азотной кислоты. Таким является цианамид кальция. Для химической промышленности Армении в данный момент цианамид кальция, как исходный материал для разных синтезов, сравнительно более доступен, чем аммиак и азотная кислота. Цианамид кальция с помощью воды известным способом превращается в дициандиамид. Последний и вводится в реакцию.

І. Получение бензонитрила

Дициандиамид неодинаково реагирует с жирными и бензойной кислотами. При действии на дициандиамид жирными кислотами образуются амиды соответствующих кислот, при действии же на дициандиамид бензойной кислотой образуется нитрил. В настоящей главе описано действие бензойной кислоты на дициандиамид. Дициандиамид и бензойная кислота были взяты в реакцию в разных молярных соотношениях: 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. Поставленные нами опыты показали, что дициандиамид и бензойная кислота реагируют друг с другом лучше всего, если они взяты в соотношении 1:3.

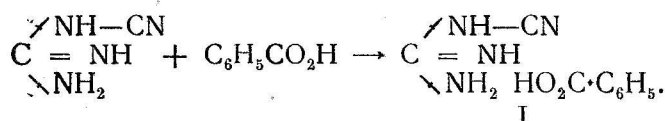
При медленной перегонке смеси дициандиамида и бензойной кислоты на голом огне образуются бензонитрил с хорошим выходом (около 85% теории) и некоторое количество бензойнокислого аммония; при быстрой же перегонке этой смеси главными продуктами

¹ Предварит. сообщение см. Известия АрмФАН № 1—2 (15—16), стр. 183, 1942.

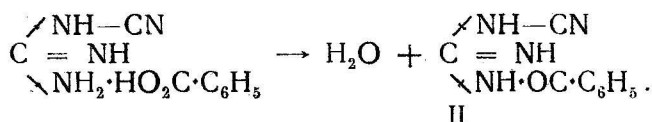
реакции являются бензойнокислый аммоний и некоторое количество бензонитрила.

Механизм действия бензойной кислоты на дициандиамид, пови-
димому, следующий:

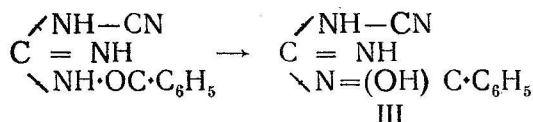
Молекула дициандиамида с одной молекулой бензойной кислоты образует промежуточное соединение I:



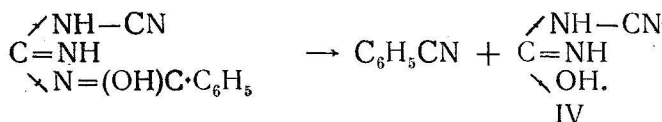
Соединение I, выделяя одну молекулу воды, образует соеди-
нение II:



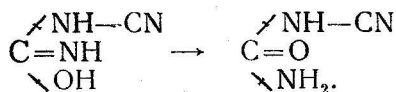
Соединение II изомеризуется в соединение III:



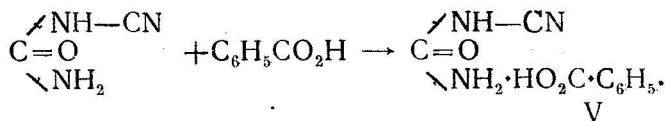
Под действием тепловой энергии соединение III выделяет моле-
кулу бензонитрила и образует соединение IV:



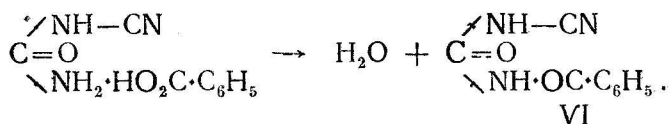
Соединение IV изомеризуется в цианмочевину:



Цианмочевина, реагируя со второй молекулой бензойной кисло-
ты, образует соединение V:



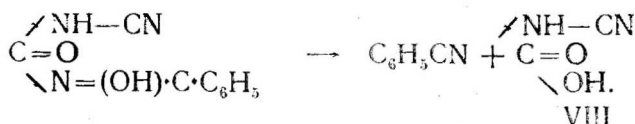
Соединение V выделяет одну молекулу воды с образованием
VI соединения:



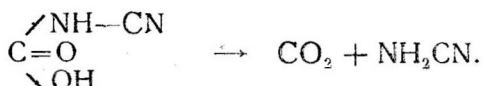
Последнее (VI) изомеризуется в соединение VII:



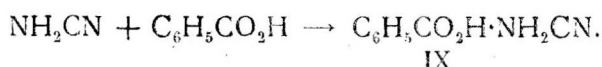
Соединение VII разлагается на одну молекулу бензонитрила и соединение VIII:



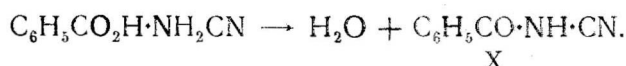
Соединение VIII выделяет двуокись углерода и образует цианамид:



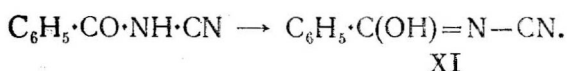
Цианамид, реагируя с третьей молекулой бензойной кислоты, дает соединение IX:



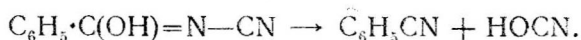
Соединение IX выделяет воду и образует соединение X:



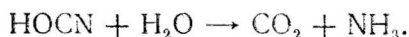
Соединение X изомеризуется в соединение XI:



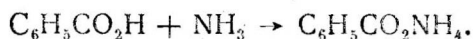
Полученное соединение (XI) разлагается на одну молекулу бензонитрила и одну молекулу циановой кислоты:



Циановая кислота под действием воды гидролизуется и образует аммиак и двуокись углерода:



Кроме бензонитрила, аммиака, двуокиси углерода и воды, был получен также бензойнокислый аммоний. Образование последнего происходит согласно реакции:



По данным Farbenindustrie Akt.-Ges., при действии на дистиан-

минут и содержимое перегналось. Во время реакции выделялся аммиак, который узнавался по запаху и с помощью соляной кислоты. Отгон состоял из 3,5 г жидкости и 5 г кристаллического вещества. Не перегнавшийся остаток в колбе—8,11 г не растворялся ни в одном из многих испытанных нами органических и неорганических растворителях. Жидкая часть, характеризовавшаяся, как бензонитрил, перегонялась при 184° (681,4 м/м), по запаху напоминала нитробензол, не растворялась в воде, хорошо растворялась в эфире. Полученный бензонитрил при взбалтывании с разбавленным раствором гидроокиси натрия и перекисью водорода образовал бензамид, с т. пл. 128°.

А н а л и з

0,1222 г вещ.; 0,3655 г CO₂; 0,0522 г H₂O.

Найдено %: С 81,42; Н 4,77.

C₆H₅CN. Вычислено %: С 81,55; Н 4,85.

Опыт 3. Было взято 10 г дициандиамида и 29,2 г бензойной кислоты (1:2). Опыт был проведен аналогично опыту 2. При нагревании вся масса в колбе превратилась в мутную жидкость. После часового нагревания содержимое колбы было перегнано, причем наблюдалось выделение аммиака. Отгон состоял из 6,5 г бензонитрила, 20,5 г аммонийбензоната и 3,4 г неперегнавшегося остатка в колбе.

Опыт 4. Было взято 20 г дициандиамида и 87,6 г бензойной кислоты (1:3). Перегонка была произведена очень медленно, на голлом огне. В процессе перегонки наблюдалось выделение небольшого количества аммиака. При перегонке было получено 48,41 г жидкости, 34,33 г кристаллического вещества и 4,2 г остатка в колбе. Кристаллическое вещество было растворено в воде, находящийся в нем нитрил, в виде маслянистой жидкости, собирався над водой. Нитрил, отделенный от водного слоя делительной воронкой, был промыт содовым раствором и высушен. Было получено 63,01 г бензонитрила—85,19% теории, рассчитанной на бензойную кислоту. После отделения нитрила водный слой был выпарен. Полученное кристаллическое вещество в количестве 12,2 г представляло собой аммонийбензоат с т. пл. 190°. Выход его составил 13,83% теории, рассчитанной на бензойную кислоту. Под действием концентрированного раствора едкого натрия, при нагревании, выделялся аммиак (который узнавался по запаху и с помощью соляной кислоты), а при прибавлении к этому раствору серной кислоты выделялась бензойная кислота с т. пл. 121°. При действии на раствор аммонийбензоата соляной кислотой образуются: бензойная кислота и хлористый аммоний. После высушки было получено 4,65 г хлористого аммония и 7,55 г бензойной кислоты.

Опыт 5. Взяты в реакцию 7 г дициандиамида и 40,88 г бензойной кислоты (1:4). Реакция была проведена аналогично опыту 2. При перегонке выделялось незначительное количество аммиака. Перегон состоял из 9,5 г жидкости и 23 г кристаллического вещества. После отделения бензонитрила, при растворении кристаллической части в воде было получено еще 6,15 г бензонитрила, всего 15,65 г, т. е. 45,36% теории, рассчитанной на бензойную кислоту. С бензонитрилом перегналось небольшое количество воды, как и в предыдущем опыте.

В ы в о д ы

1. При действии на дициандиамид бензойной кислотой образуются бензонитрил, аммиак, вода, двуокись углерода и бензойнокислый аммоний.

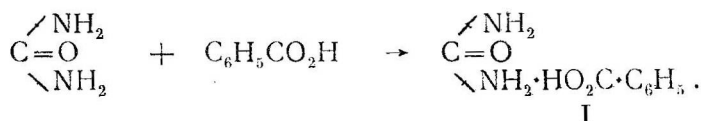
2. Дициандиамид и бензойная кислота были взяты в реакцию в разных молярных соотношениях: 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. Лучший выход бензонитрила получается, если дициандиамид и бензойная кислота берутся в реакцию в соотношении 1:3.

3. Выход бензонитрила зависит также от скорости перегонки смеси дициандиамида и бензойной кислоты: при медленной перегонке получается лучший выход бензонитрила (85% теории).

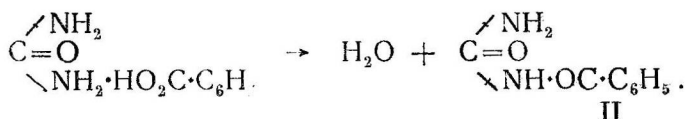
II. О механизме образования бензонитрила из дициандиамида и бензойной кислоты

В § 1 было сказано, что реакция дициандиамида с бензойной кислотой проходит через промежуточное образование некоторых веществ, одним из которых является нитрил мочевины. Для частичного доказательства предположенного механизма реакции мы поставили реакцию мочевины с бензойной кислотой, предполагая, что мочевина в некоторой степени будет реагировать с бензойной кислотой аналогично цианмочевине.

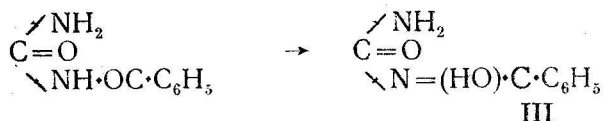
Реакция между мочевиной и бензойной кислотой протекает, по-видимому, согласно нижеследующей схеме. Молекула мочевины с молекулой бензойной кислоты образует соединение I:



Соединение I выделяет одну молекулу воды с образованием соединения II:



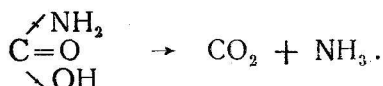
Последнее изомеризуется в соединение III:



Соединение III разлагается на бензонитрил и моноамид угольной кислоты:



Моноамид угольной кислоты, как чрезвычайно нестойкое вещество, разлагается на аммиак и двуокись углерода:



Мочевина и бензойная кислота были взяты в реакцию в отношении 1:2. В продуктах реакции, кроме бензонитрила, были обнаружены двуокись углерода, аммиак, довольно большое количество бензойной кислоты и незначительное—мочевины. Продукты реакции не противоречат приведенной схеме.

Экспериментальная часть

Смесь из 0,05 молей мочевины и 0,1 моля бензойной кислоты нагревалась с обратным воздушным холодильником 2,5 часа. Вначале происходила сублимация бензойной кислоты, а затем она прекратилась, нагревание велось так, чтобы в конце, парами жидкости, весь сублимат из холодильника спустился в реакционную колбу. По охлаждении содержимое колбы затвердело, после чего оно было подвергнуто перегонке на голом огне. Основными продуктами перегонки явились: бензонитрил, непрореагировавшая часть бензойной кислоты и мочевины. При действии водного раствора едкого натрия бензонитрил был превращен в бензамид с т. пл. 128°. Опыт был повторен три раза с одинаковыми результатами.

Выводы

1. Мочевина и бензойная кислота реагировали друг с другом в отношении 1:1.

2. В продуктах реакции были найдены: бензонитрил, значительное количество невступившей в реакцию бензойной кислоты, аммиак, двуокись углерода и незначительное количество мочевины.

3. Реакция мочевины с бензойной кислотой подтверждает отчасти тот факт, что при взаимодействии дициандиамида с бензойной кислотой в качестве промежуточного продукта может образоваться нитрил мочевины.

III. Получение бензамида действием спиртового раствора едкого натрия на бензонитрил

Известно много способов получения бензамида из бензонитрила. Например¹:

а) Нагреванием смеси бензонитрила и едкого кали в спирте около часа².

б) Нагреванием смеси, состоящей из одной части бензонитрила и 15—20-кратного количества 86,95% серной кислоты, на водяной бане около 3—4 часов³.

Нами были повторены эти два способа получения бензамида, однако, выход бензамида был небольшой. Результаты поставленных для повторения опытов с едким кали приведены в таблице 2. Поскольку мы проработали новый, лучший способ получения бензонитрила (§ 1), то возник вопрос о проработке нового метода получения бензамида из бензонитрила. Этот вопрос разрешился положительно: вместо 6 г едкого кали на каждые 10 г бензонитрила мы взяли 0,5 г едкого натрия в 50 мл спирта. После проведения реакции спирт отгонялся из реакционной колбы. Результаты ряда поставленных нами опытов приведены в таблице 1. Сравнивая наш способ получения бензамида с известными в литературе препаративными^{4, 5} — можно считать его самым лучшим.

Экспериментальная часть

В 50 мл 66%-го этилового спирта было растворено 0,5 г сухого едкого натрия и прибавлено 10 мл бензонитрила. Содержимое колбы, после получасового нагревания с обратным водяным холодильником, было перегнано на водяной бане. После перегонки 44—46 мл спирта оставшийся в колбе остаток в сухом состоянии был дважды промыт водой. Водный фильтрат обрабатывался соляной кислотой, после фильтрования было получено 1,15 г бензойной кислоты. Оставшееся на фильтре вещество в количестве 9 г представляло собой бензамид с т. пл. 128°. Выход—85,15% теории. Из этого амида реакцией Гофмана был получен анилин.

Нижеследующая таблица дает результаты некоторых опытов.

Таблица 1.

№ № п/п	В з я т о			П о л у ч е н о	
	Бензонитрил	Едкий натрий	Этиловый спирт	Бензамид	Бензойная кислота
1	10 мл	1 г	50 мл	8,7 г	—
2	10 »	1 »	50 »	8,76 »	0,6 г
3	10 »	1 »	50 »	8,3 »	1,06 »
4	10 »	0,5 »	50 »	8,64 »	0,28 »
5	10 »	0,5 »	50 »	8,65 »	0,66 »
6	10 »	0,5 »	50 »	9,04 »	1,15 »
7	10 »	0,4 »	50 »	9,28 »	—

Опыты, проведенные со спиртовым раствором едкого кали, дали следующие результаты:

Таблица 2.

№ № п/п	В з я т о			П о л у ч е н о			Время нагрева
	Бензонитрил	Едкий калий	Этиловый спирт	Бензамид	Бензойная кислота	Отогнанный спирт	
1	10 мл	6 г	50 мл	4,23 г	2,5 г	—	1 час
2	50 »	30 »	150 »	11,0 »	34,75 »	—	1 »
3	10 »	6 »	50 »	4,03 »	—	37 мл	1 »

В таблице 3 приведены результаты получения бензамида с помощью пергидроля и полунормального раствора едкого натрия.

Таблица 3.

№ № п/п	В з я т о			Получено
	Бензонитрил	Пергидроль	Едкий натрий	
1	8 мл	10 мл	40 мл	4,5 г
2	24 »	30 »	120 »	13,5 »
3	8 »	10 »	40 »	4,2 »
4	8 »	10 »	40 »	4,5 »
5	8 »	10 »	35 »	4,15 »
6	8 »	10 »	35 »	4,2 »
7	8 »	10 »	30 »	4,0 »

В ы в о д ы

С помощью спиртового раствора едкого натрия проработан препаративный метод получения бензамида из бензонитрила. Для превращения 10 г бензонитрила в бензамид требуется 0,5 г едкого натрия и 50 мл этилового спирта. Выход бензамида составляет 85,15% теоретического.

IV. Получение анилина реакцией Гофмана

В литровую круглодонную колбу было помещено 25,62 г сухого измельченного бензамида; к нему было прибавлено 37,8 г (12 мл) брома при непрерывном охлаждении колбы водой. На содержимое колбы из капельной воронки, продолжая охлаждение, очень медленно прибавлялся раствор 35,7 г едкого кали в 300 мл воды. К этой смеси из капельной воронки, при непрерывном охлаждении водой, приливался раствор 50,4 г едкого кали в 87,5 мл воды. Содержимое колбы в течение 45—50 минут нагревалось с обратным холодильником на водяной бане до 70—75°. Перегонка анилина производилась с по-

мощью водяного пара. Анилин в виде желтоватых масляных капель собирался под водой. По окончании перегонки анилина приемник менялся, собралось 150 мл жидкости. Оба перегона сливались вместе и на каждые 100 мл жидкости прибавлялось 25 г чистой, измельченной поваренной соли. Смесь взбалтывалась в делительной воронке до растворения соли, и анилин экстрагировался эфиром. Эфирный раствор фильтровался и высушивался твердым едким кали. После отгонки эфира было получено 13,5 г сырого анилина, что составило 68,63% теории. Реакция Гофмана была проведена и с раствором едкого натрия. Нижеследующая таблица дает результаты некоторых опытов с последним.

№№ п/п	В з я т о				Получено	% теории
	Бензамид	Едкий натрий	Вода	Бром	Сырой анилин	
1	18,3 г	61,5 г	312,5 мл	8,6 мл	8,15 г	58,0
2	14,64 »	49,2 »	250 »	7,0 »	8,84 »	78,57
3	14,64 »	49,2 »	250 »	7,0 »	8,2 »	72,89
4	29,28 »	98,4 »	500 »	13,7 »	11,2 »	53,60
5	14,64 »	49,2 »	250 »	7,0 »	6,15 »	49,35
6	14,64 »	49,2 »	250 »	7,0 »	6,9 »	55,37

V. Получение амидов жирных кислот

Как уже было сказано в § 1, дициандиамид неодинаково реагирует с бензойной и жирными кислотами. В настоящей главе изучена реакция дициандиамида с уксусной, пропионовой, п-масляной, п-валериановой и изовалериановой кислотами. В результате этой ре-

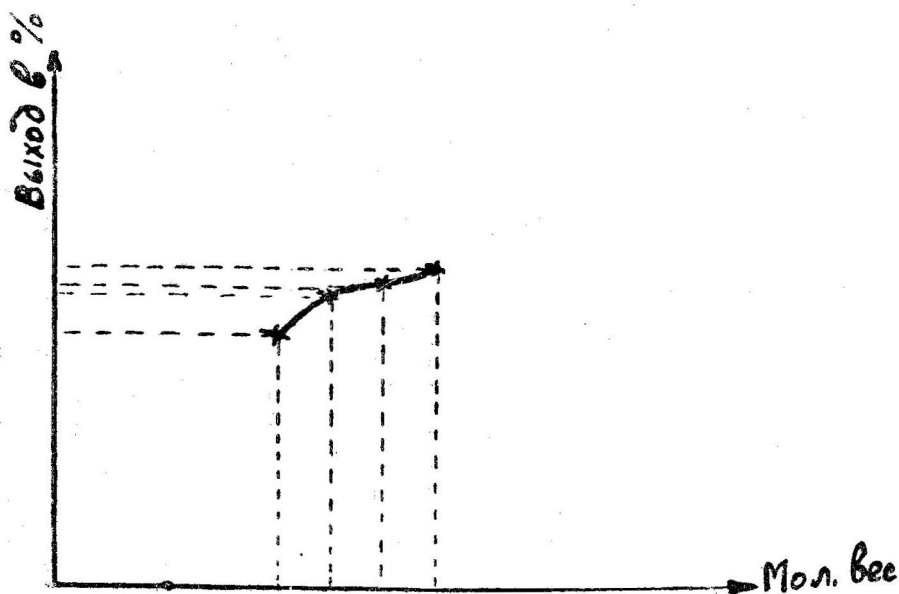
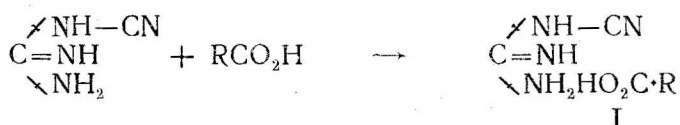


Рис. 1.

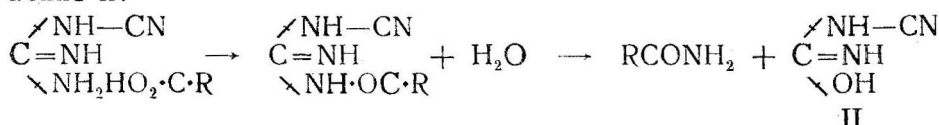
акции были получены соответствующие амиды: уксуснокислый, пропионовокислый, п-валериановокислый, маслянокислый и изовалериановокислый. Из литературы известно, что дициандиамид реагирует различно с разбавленными и концентрированными кислотами. Так, дициандиамид при нагревании с разбавленными кислотами образует соответствующие соли дициандиамида⁶, а при нагревании с концентрированной серной кислотой или с концентрированной уксусной кислотой дициандиамид превращается в соли гуанидина. В наших опытах дициандиамид и кислоты были взяты в соотношении 1:3. Смесь дициандиамида и жирной кислоты сначала нагревалась на голлом огне от 3—7 часов, потом перегонялась. При перегонке, кроме амида, было обнаружено незначительное количество двуокиси углерода. С увеличением молекулярного веса кислоты повышается выход амидов (см. рис. 1).

Механизм действия безводной жирной кислоты на дициандиамид в наших опытах, повидимому, следующий.

Одна молекула дициандиамида, реагируя с одной молекулой жирной кислоты, образует соединение I:



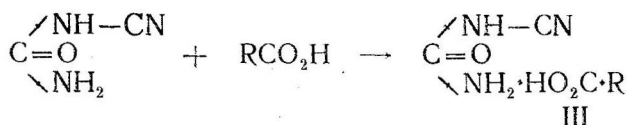
Соединение I выделяет одну молекулу амида и дает соединение II:



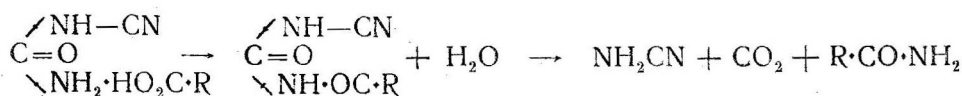
Соединение II изомеризуется в нитрил мочевины:



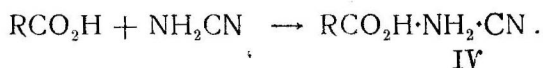
Нитрил мочевины, реагируя со второй молекулой кислоты, образует соединение III:



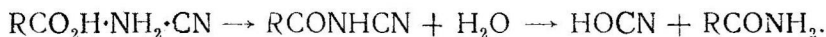
Соединение III в свою очередь разлагается на амид, двуокись углерода и цианамид:



Цианамид, реагируя с третьей молекулой кислоты, образует соединение IV:



Соединение IV разлагается на одну молекулу амида и одну молекулу циановой кислоты:



Циановая кислота, как неустойчивое соединение, подвергается дальнейшему превращению.

Поскольку в реакционной колбе остается неперегоняющаяся масса, можно заключить, что описанный здесь путь реакции не единственный. Реакцию между дициандиамидом и жирными кислотами можно использовать для препаративного получения жирных амидов.

Экспериментальная часть

1. Ацетамид

В небольшой круглодонной колбе с дефлегматором нагревалось до кипения 15 г дициандиамида и 32,15 г ледяной уксусной кислоты (1 : 3) в течение 4 часов. Повышение температуры допускалось до 105°; при этом медленно перегонялась уксусная кислота в количестве 9 г. При нагревании реакционная смесь в колбе помутнела и после отгонки уксусной кислоты и охлаждения затвердела. После перегонки было получено 15,46 г ацетамида с т. пл. 80°, что составило 67,9% теории, рассчитанной на уксусную кислоту. Во время реакции выделения аммиака не наблюдалось. Остаток в колбе весил 12,1 г. Из полученного ацетамида реакцией Гофмана был получен метиламин.

2. Пропионамид

Смесь из 13 г дициандиамида и 34,5 г пропионовой кислоты (1 : 3) нагревалась в круглодонной колбе с дефлегматором 6,5 часов до кипения. При этом медленно перегонялась пропионовая кислота в количестве 2 мл. Содержимое колбы после нагревания, перегонки пропионовой кислоты и охлаждения превратилось в вязкую жидкость желтого цвета. После перегонки было получено 21,34 г жидкого перегона и 6,84 г кристаллического вещества. Остаток в колбе весил 6,45 г. Жидкий перегон в количестве 21,34 г был перегнан с дефлегматором. Фракция, собранная до 175° и представлявшая собой пропионовую кислоту, весила 11,8 г, оставшийся в колбе пропионамид весил 9,22 г. Итого получено 16,06 г пропионамида с т. пл. 79°; выход его составляет 78,65% теории, рассчитанной на пропионовую кислоту. Во время реакции выделения аммиака не наблюдалось. Из полученного пропионамида был получен этиламин.

3. Бутирамид

В небольшой круглодонной колбе с дефлегматором нагревалось на голом огне 5,4 г дициандиамида и 17 г масляной кислоты (1:3) до кипения. Вначале жидкость в колбе помутнела до молочного цвета, после чего начала сгущаться и желтеть. Нагревание производилось 7,5 часов. В процессе нагревания перегналось 0,5 мл жидкости. После охлаждения в колбе образовалась желеобразная масса. Перегналось 3,89 г жидкости, в холодильнике же закристаллизовалось 10,54 г бутирамида. Неперегнавшегося остатка осталось 3,1 г. Жидкая часть была подвергнута перегонке. Фракция, собранная до 195° и представлявшая собой масляную кислоту, весила 2,73 г, перегнавшийся же при 205° бутирамид весил 0,98 г. Итого было получено 11,52 г бутирамида с т. пл. 115°. Выход—80,72%.

4. Изовалерамид

В небольшой круглодонной колбе с дефлегматором нагревалась на голом огне смесь из 8,2 г дициандиамида и 30 г изовалериановой кислоты (1:3) в течение 6,5 часов. Вначале реакция протекала экзотермически, почему огонь временно удалялся. В момент прекращения нагревания в колбе было два слоя: осадок и мутная жидкость. При охлаждении жидкий слой затвердевал. Во время нагревания в дефлегматоре и холодильнике закристаллизовалось 0,25 г изовалерамида с т. пл. 135°. После 6,5 час. нагревания содержимое колбы было подвергнуто перегонке на голом огне. Полученный жидкий перегон, весивший 7,35 г, в основной своей массе представлял изовалериановую кислоту, закристаллизовавшийся же перегон в количестве 20,51 г представлял собой изовалерамид с т. кип. 224—228°. Остаток в колбе весил 3,91 г. Выход изовалерамида составил 91,51% теории, рассчитанный на изовалериановую кислоту.

5. п-валерамид

Реакция получения п-валерамида была проведена аналогично реакции получения изовалерамида. При нагревании смеси 8,2 г дициандиамида и 30 г п-валериановой кислоты (1:3) в дефлегматоре и холодильнике закристаллизовалось 1,55 г п-валерамида с т. пл. 134—135°. После 7,5 час. нагревания содержимое колбы было перегнано и получено 7,67 г жидкости и 18,04 г закристаллизовавшегося п-валерамида. Из жидкого отгона, путем перегонки, было выделено 2,25 г п-валерамида, 4 г п-валериановой кислоты и 0,65 г воды. Остаток в колбе весил 4,6 г. А всего было получено 21,94 г п-валерамида, выход—87,51% теории, рассчитанный на п-валериановую кислоту.

В ы в о д ы

1. Дициандиамид, реагируя с некоторыми жирными кислотами, образует амиды. Были получены амиды: уксусной, пропионовой, масляной, п-валериановой и изовалериановой кислот.

2. Дициандиамид и жирные кислоты были взяты в реакцию в соотношении 1:3.

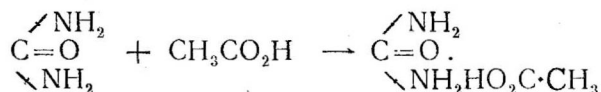
3. Реакцию между дициандиамидом и взятыми жирными кислотами можно использовать для препаративного получения их амидов.

4. С увеличением молекулярного веса кислоты повышается выход амидов.

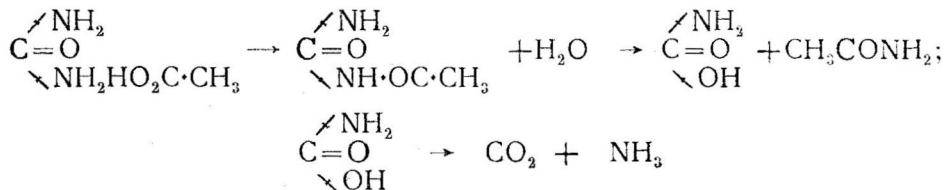
VI. О механизме реакции получения жирных амидов из дициандиамида и жирных кислот

Для частичного доказательства того, что при взаимодействии дициандиамида с жирными кислотами в качестве промежуточного продукта может образоваться нитрил мочевины, мы изучили реакцию между мочевиной и ледяной уксусной кислотой. Мочевина и уксусная кислота были взяты в реакцию в соотношении 1:2.

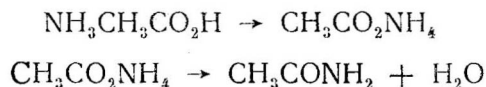
Механизм реакции между мочевиной и уксусной кислотой представляется согласно следующей схеме. Молекула уксусной кислоты, реагируя с молекулой мочевины, образует молекулярное соединение.



Полученное соединение, претерпевая различные изменения, в конечном итоге превращается в ацетамид, аммиак и двуокись углерода:



Приведенный механизм реакции между мочевиной и уксусной кислотой, как видим, непосредственно вытекает из механизма реакции дициандиамида с жирными кислотами (§ 3). Образующийся во время реакции аммиак с уксусной кислотой может вызвать следующее превращение:



Таким образом, на одну молекулу мочевины расходуется две молекулы уксусной кислоты.

Действительно, из реакции мочевины с уксусной кислотой был получен ацетамид с выходом 65% теории, рассчитанной на уксусную кислоту, взятую в реакцию.

Экспериментальная часть

В круглодонной колбе с дефлегматором нагревалась до кипения смесь из 4,2 г мочевины и 8,4 г ледяной уксусной кислоты (1 : 2). Нагревание производилось на голом огне в течение 6,5 часов. Бесцветная вначале жидкость после охлаждения потемнела и затвердела. При нагревании с дефлагматором выделилось 0,3 г кристаллического вещества с точкой пл. 79—89°. После 6,5 час. нагревания содержимое колбы было перегнано. После перегонки было получено 5,37 г кристаллического вещества, которое характеризовалось как ацетамид с т. пл. 79—80°. Выход—65,01% теории, рассчитанной на уксусную кислоту. Неперегнавшийся в колбе остаток весил 1,41 г.

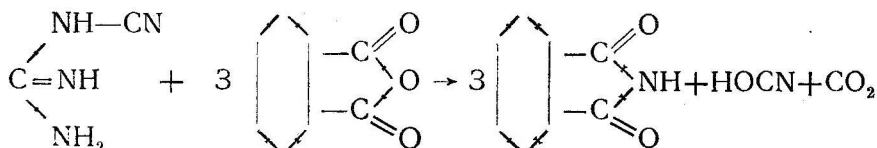
В ы в о ы

1. Мочевина и уксусная кислота реагируют друг с другом в отношении 1 : 2. Главный продукт реакции ацетамид получается с выходом 65% теории.

2. Механизм реакции мочевины с уксусной кислотой вытекает из реакции дициандиамида с жирными кислотами.

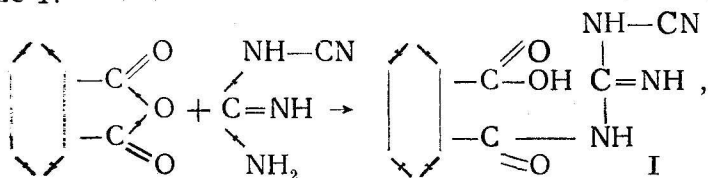
VII. Получение фталимида из дициандиамида и фталевого ангидрида

При действии на дициандиамид фталевым ангидридом образуется фталимид. Дициандиамид и фталевый ангидрид были взяты в реакцию в следующих молярных соотношениях: 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. Лучший выход фталимида, 80% теории, рассчитанной на взятый в реакцию фталангидрид, был получен в третьем случае (1 : 3), согласно реакции:

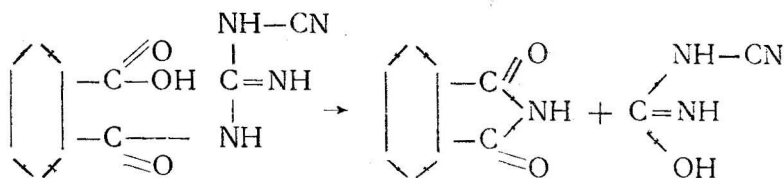


Механизм взаимодействия дициандиамида со фталевым ангидридом следующий:

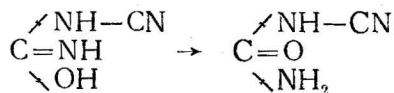
Молекула дициандиамида с молекулой фталангидрида образует соединение I:



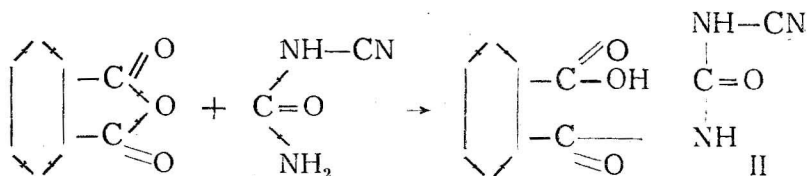
которое разлагается на фталимид и нитрил изомочевины:



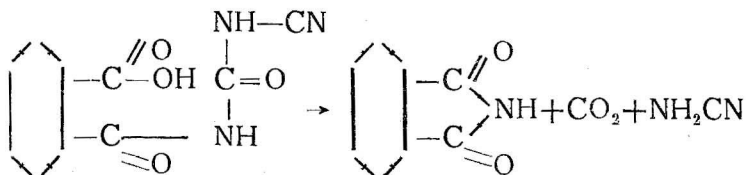
Нитрил изомочевины изомеризуется в нитрил мочевины:



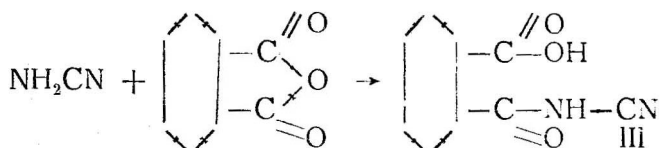
Нитрил мочевины реагируют со второй молекулой фталангида и образует соединение II:



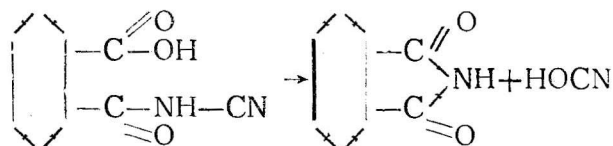
Соединение II разлагается по уравнению:



Цианамид с третьей молекулой фталевого ангидрида дает соединение III:



Соединение III разлагается на фталимид и циановую кислоту:



Циановая кислота, как соединение весьма неустойчивое и летучее, удаляется из сферы реакции. Для частичного доказательства приведенного здесь нами механизма реакции пока можно представить следующие данные:

1. Фталимид получается нагреванием фталевого ангидрида с мочевиной⁸.

2. При нагревании мочевины с ангидридом 3,6-дифенилфталевой кислоты образуется 3,6-дифенилфталимид⁹.

3. Во время реакции аммиак не выделялся, а выделялась двуокись углерода.

Экспериментальная часть

Круглодонная колба с обратным воздушным холодильником, содержащая 3,03 г дициандиамида и 16 г фталевого ангидрида (1:3), нагревалась на сильном огне 3 часа. Вначале реакция протекала экзотермически, почему огонь временно был удален. В процессе нагревания в колбе образовалась кристаллическая желтая масса, которая постепенно превратилась в желтую жидкость. В холодильнике, во время нагревания, происходила частичная сублимация, поэтому нагревание производилось так, чтобы парами жидкости сублимат спустился в реакционную колбу. Однако, по прекращении нагревания в холодильнике осталось 0,4 г вещества с т. пл. 230—231°. Содержимое колбы, после 3-часового нагревания, было перегнано. Перегон, закристаллизовавшийся в холодильнике, представлял собой фталимид и весил 12,4 г, что составило выход 80,55% теории, рассчитанной на фталевый ангидрид. Выделение аммиака во время реакции и перегонки не наблюдалось. Полученный фталимид характеризовался следующими свойствами: не растворялся в холодной воде, имел т. пл. 231—232°, при кипячении с раствором едкого натрия выделял аммиак (узнаваемый с помощью соляной кислоты) с образованием натриевой соли фталевой кислоты; последняя с соляной кислотой образовала фталевую кислоту с т. пл. 178° (с разлож.), с концентрированным водным раствором едкого натрия образовала натриевое производное фталимида, которое с соляной кислотой снова выделило фталимид с т. пл. 231°; качественно азот был определен методом Лассена; сублимат имел т. пл. 230—233°. Полученный фталимид был превращен в антраниловую кислоту.

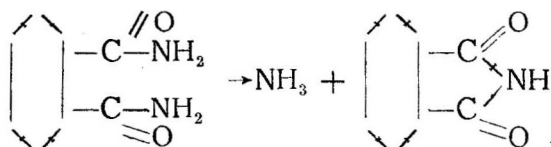
Выводы

1. Ангидрид фталевой кислоты реагирует с дициандиамидом с образованием фталимида, выход которого составляет 80,55% теории.
2. Дициандиамид и фталангидрид были взяты в реакцию в соотношении 1:3.
3. Реакция дициандиамида с фталангидридом происходит через образование промежуточных продуктов.

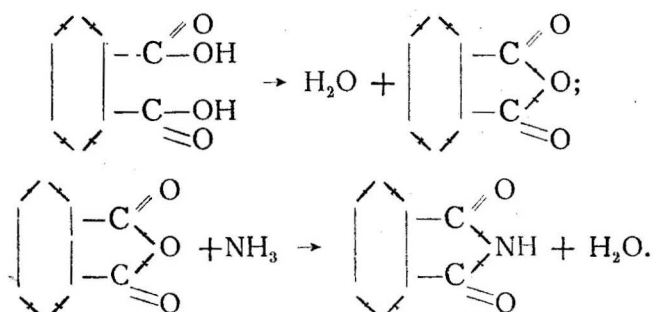
УП. Получение фталимида из дициандиамида и фталевой кислоты

При действии на дициандиамид фталевой кислотой образуется фталимид с хорошим выходом (90,73% теории). Дициандиамид и фталевая кислота были взяты в реакцию в соотношении 2:3. Поскольку

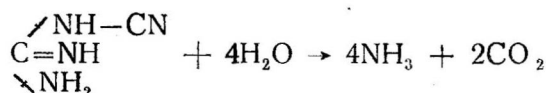
ку получается фталимид, то можно предположить, что фталевая кислота реагирует с дициандиамидом, подобно жирным кислотам (§ 5). Сначала образуется фталамид, который в условиях реакции отщепляет молекулу аммиака и образует фталимид:



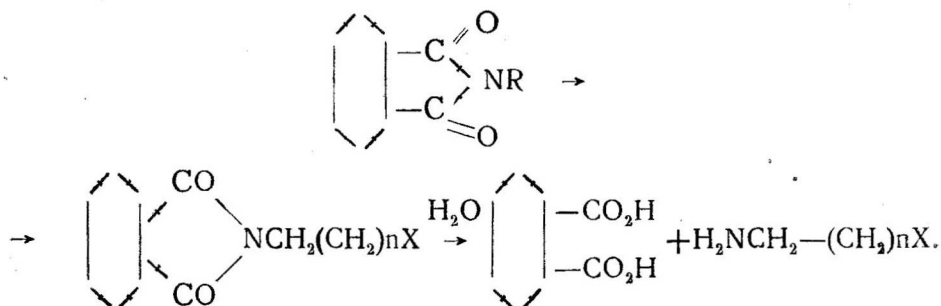
Образование фталимида можно объяснить и иначе. Фталевая кислота до реагирования с дициандиамидом отщепляет молекулу воды и образует фталевый ангидрид, который легко реагирует с аммиаком и образует фталимид:



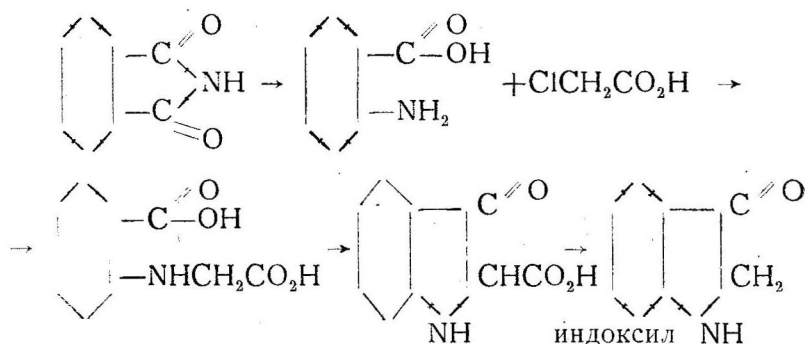
Аммиак получается из дициандиамида. В присутствии фталевой кислоты (в качестве катализатора) и воды дициандиамид может легко гидролизироваться:



Реакция между дициандиамидом и фталевой кислотой имеет большое практическое значение: во-первых, для синтеза первичных аминов на базе отходов СК способом Габриэля:



Во-вторых, фталимид через антраниловую кислоту может быть превращен в индиго:



Монохлоруксусную кислоту можно в больших количествах получить из отходов СК (местное сырье).

Экспериментальная часть

Смесь из 6 г дициандиамида и 17,8 г фталевой кислоты (2:3) медленно перегонялась на электрической плитке. В результате перегонки было получено: 1,52 г жидкого перегона, 14,3 г кристаллизовавшегося в холодильнике вещества и 3,3 г остатка в колбе. В процессе перегонки непрерывно выделялся аммиак. Закристаллизовавшееся в холодильнике вещество представляло собой фталимид, который после очистки имел точку плавления 233°; спиртовой раствор фталимида со спиртовым раствором едкого калия образовал кристаллы калиевого производного.

В ы в о д ы

Фталевая кислота, реагируя с дициандиамидом, образует фталимид с хорошим выходом—90,73% теории.

Армянский филиал Академии наук СССР
Химический институт

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. R. P. 543112. kl. 12 p vom 18/3 1930, ausg. 1/2 1932.
2. Rabaut, Bl. [3] 21, 1076.
3. Bouveault, Bl. [3] 9, 369.
4. Kekule, B. 6, 113.
5. E. Fischer, Anleitung zur Darsteellung organischer Präparate, 9. Aufl. [Braunschweig 1920], S. 39.
6. Haag, A. 122, 25; Söll. Stutzer, B. 42, 4534.

7. *Levene, Senior*, I. *biol. Chem.* **25**, 623; *Baver, Co.*, D. R. P. 267380; C. 1913 II, 2015; *Frdl.* **11**, 139.

8. *Ber.* **10**, 1166 (1877); *Am. chem. J.* **18**, 333 (1896); *J. Am. Chem. Soc.* **32**, 116 (1910); *Z. angew. Chem.* **32**, I, 301 (1919).

9. *Ch. Weizmann, Ernst Bergmann and L. Haskelberg*, *J. Ch. Soc.* [London] 391—97 (1939).