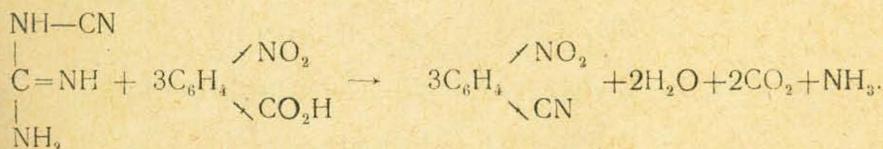
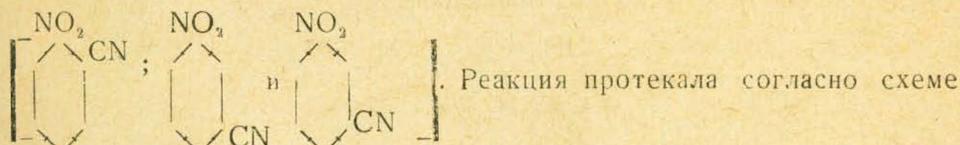


М. Т. Давгян, С. А. Т-Даннелян и Б. А. Акопян

Реакция дициандиамида с некоторыми производными бензойной кислоты и с α -нафтойной кислотой

После того, как было установлено, что основным продуктом реакции дициандиамида с бензойной кислотой является нитрил бензойной кислоты¹, возник вопрос: как будет реагировать дициандиамид с производными бензойной кислоты? Данная глава изучаемой темы² дает частичный ответ на поставленный вопрос. Изученные нами реакции дициандиамида с производными бензойной кислоты можно сгруппировать следующим образом: реакция дициандиамида с: 1) нитробензойными кислотами, 2) оксибензойными кислотами, 3) толуиловыми кислотами, 4) ангидридом бензойной кислоты, 5) аминокислотами, 6) хлористым бензоилом и 7) галогенбензойными кислотами.

1. При действии дициандиамида на нитробензойные кислоты получены нитрилы соответствующих кислот

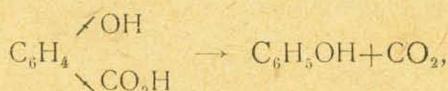


Исходя из полученных нами экспериментальных данных, пока еще нельзя установить какой-либо связи между константами диссоциации взятых в реакцию кислот и выходами полученных нитрилов.

№ № п/п	Название кислоты	Константы диссоциации	Выход нитрилов
1	Бензойная	0,0060	85 ₀ /о
2	m-нитробензойная	0,0345	97 ₀ /о
3	o-нитробензойная	0,6160	} 33,9 ₀ /о
4	p-нитробензойная	0,0396	

Увеличение выхода нитрила m-нитробензойной кислоты по сравнению с бензойной кислотой совпадает с увеличением константы диссоциации, выход же нитрилов o- и p-нитробензойной кислот резко падает, несмотря на то, что o-нитробензойная кислота имеет сравнительно большую константу диссоциации. Мы предполагаем, что выход полученного нитрила в некоторой степени зависит от положения нитро-группы в молекуле; нитро-группа, находящаяся в o- или p-положении, отрицательно влияет на реакцию между дициандиамидом и карбоксильной группой в направлении образования нитрила.

2. При реакции дициандиамида с салициловой и p-оксибензойной кислотами нитрил не образовался. Основным продуктом реакции явился фенол. Выход фенола, полученного из дициандиамида и p-оксибензойной кислоты согласно уравнению

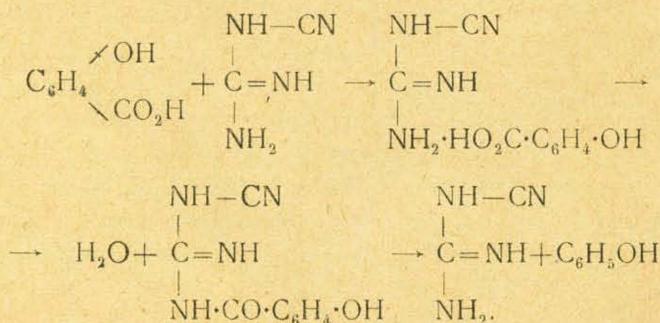


составил 93,35₀/о теории.

Образование фенола может происходить двумя путями:

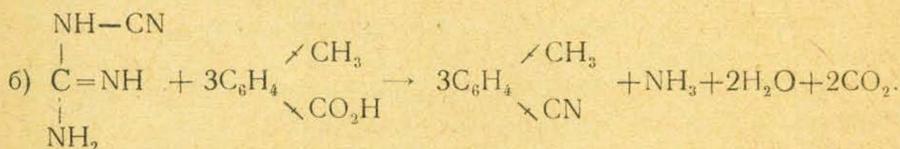
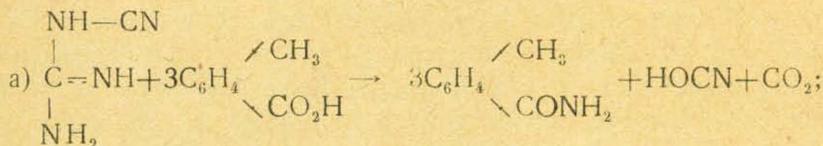
а) оксибензойная кислота до вступления в реакцию с дициандиамидом разлагается на фенол и двуокись углерода;

б) оксибензойная кислота реагирует с дициандиамидом, подобно бензойной кислоте, образует молекулярное соединение, которое затем разлагается на фенол и дициандиамид:



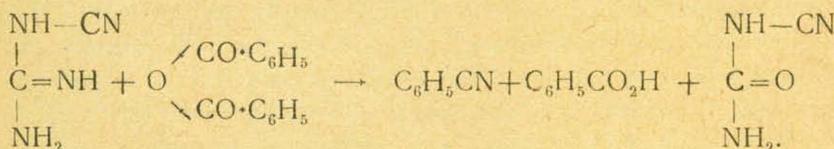
Образующийся фенол отгоняется, а дициандиамид в конце реакции полностью разлагается.

3. Пока более основательно изучена реакция дициандиамида с *p*-толуиловой кислотой. Согласно экспериментальным данным *p*-толуиловая кислота реагирует с дициандиамидом в основном в двух направлениях:

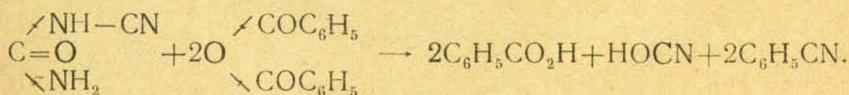
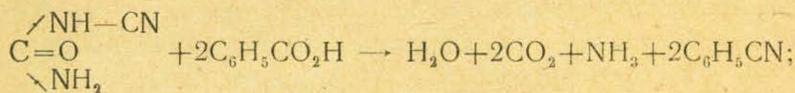


При исследовании продуктов, полученных взаимодействием бензойной и нитробензойной кислот с дициандиамидом, не было найдено соответствующего амида, главным продуктом всегда являлся нитрил. Наоборот, при взаимодействии дициандиамида с жирными кислотами были получены только амиды кислот, образование нитрила не было обнаружено ни при одной реакции.

4. Дициандиамид сравнительно труднее реагирует с ангидридом бензойной кислоты, чем с самой кислотой. Результатом реакции между дициандиамидом и ангидридом бензойной кислоты явились: бензонитрил, бензойная кислота, бензойнокислый аммоний, аммиак, вода и двуокись углерода. Механизм реакции схематически можно изобразить следующим образом:



Образующийся нитрил мочевины одновременно может реагировать с бензойной кислотой и с ангидридом бензойной кислоты:



Часть аммиака и бензойной кислоты, взаимодействуя друг с другом, образует бензойнокислый аммоний:



5. Орто-аминобензойная кислота реагирует с дициандиамидом

почти так же, как и оксibenзойные кислоты. Основным продуктом реакции явился анилин.

6. Для того, чтобы дициандиамид реагировал с хлорангидридами карбоновых кислот, требуется высокая температура. Так, при обыкновенном давлении долгое время нагревались дициандиамид и хлористый ацетил, однако никакие результаты не были получены. При нагревании дициандиамида с хлористым бензоилом происходит бурное выделение хлористого водорода, причем один из водородных атомов дициандиамида замещается бензойной группой:



Полученное соединение в дальнейшем превращается в нитрил, одновременно образуется вода.

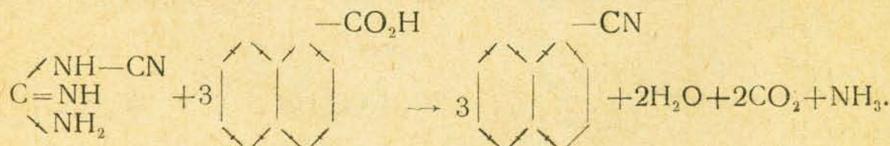
Можно предположить, что образованием воды, как раз, обуславливается образование бензойной кислоты в данном процессе:



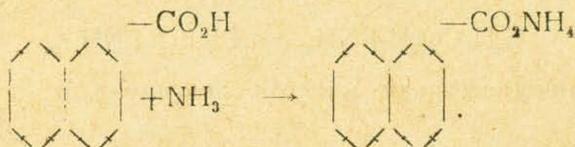
Остающееся в реакционной колбе значительное количество неперегнавшейся массы говорит о том, что превращение, которому подвергается соединение $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, должно быть сложным.

7. Основным продуктом, полученным при взаимодействии дициандиамида с галоидзамещенными бензойной кислоты, явились нитрилы. Были получены нитрилы: *o*-, *p*-хлорбензойной, *o*-, *p*-бромбензойной кислот.

8. В данной главе изучена также реакция дициандиамида с α -нафтойной кислотой. Поскольку α -нафтойная и бензойная кислоты обладают близкими химическими свойствами, желательно было узнать, как α -нафтойная кислота будет реагировать с дициандиамидом? Исследование показало, что α -нафтойная кислота реагирует с дициандиамидом почти так же, как и бензойная кислота, только выход нитрила α -нафтойной кислоты значительно ниже. В реакционных продуктах так же, как и при бензойной кислоте, кроме α -нафтонитрила были обнаружены: аммониевая соль α -нафтойной кислоты, свободная кислота, вода, аммиак и двуокись углерода. Образование продуктов реакции происходит согласно схеме:



Часть образующегося аммиака реагирует с α -нафтойной кислотой с образованием аммониевой соли:



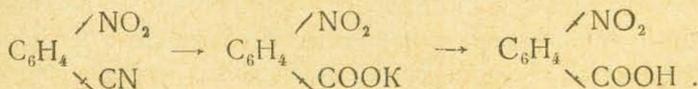
Экспериментальная часть

1. Реакция дициандиамида с *m*-нитробензойной кислотой

В круглодонной колбе с наклонным воздушным холодильником нагревалась на голом огне смесь, состоящая из 2,9 г дициандиамида и 17,3 г *m*-нитробензойной кислоты (в молярном соотношении 1 : 3). При нагревании содержимое колбы, вспениваясь и желтея, превратилось в жидкость; выделялись аммиак и двуокись углерода. При перегонке выделение аммиака резко увеличилось, а жидкость, перестав пениться, постепенно приобрела темнокоричневый цвет. Перегон весил 14,95 г, неперегнавшийся остаток в колбе—2,3 г. Отгон характеризовался, как *m*-нитробензонитрил; легко сублимировался, сублимат имел т. пл. 117°, не растворялся в холодной воде и спирте, растворялся в эфире, в горячем спирте и воде; при кипячении с раствором едкого кали образовал калиевую соль *m*-нитробензойной кислоты с выделением аммиака. Осажденная из калиевой соли, действием соляной кислоты, *m*-нитробензойная кислота имела т. пл. 140°. Выход *m*-нитробензонитрила составил 97,52% теории, рассчитанной на нитробензойную кислоту.

2. Реакция дициандиамида с *o*- и *p*-нитробензойной кислотами

Смесь, состоящая из 2 г дициандиамида и 10 г смеси *o*- и *p*-нитробензойной кислот с т. пл. 230—232°, нагревалась на голом огне. Через 10—15 мин. после начала нагревания содержимое колбы превратилось в жидкость темного цвета. При реакции наблюдалось выделение аммиака и двуокиси углерода. При продолжении нагревания часть содержимого колбы перегналась в виде желтой жидкости, закристаллизовавшейся в холодильнике, другая часть сублимировалась. Сублимат и отгон в количестве 3,21 г представляли собой смесь нитрилов *o*- и *p*-нитробензойной кислот с т. пл. 145—146°. Остаток в колбе весил 3,1 г. Выход нитрила—33,9% теории. Смесь нитрилов трудно растворялась в холодной воде и спирте, растворялась в горячей воде и в горячем спирте; при кипячении с раствором едкого кали выделяла аммиак с образованием калиевой соли *o*- и *p*-нитробензойной кислот. При окислении соляной кислотой из калиевой соли выделялась смесь *o*- и *p*-нитробензойной кислот с т. пл. 230—234°.



3. Реакция дициандиамида с салициловой кислотой

Смесь, состоящая из 2,03 г дициандиамида и 10 г салициловой кислоты, нагревалась с обратным воздушным холодильником. Содер-

жимое колбы в начале нагревания пенилось. При 180° (термометр— в парафиновой бане) происходило спокойное кипение. При перегонке наблюдалось выделение незначительного количества аммиака. Перегон в количестве 4,82 г представлял собой, в основном, фенол. Неперегнанный остаток в колбе—3,6 г представлял собой смолоподобное вещество, затвердевающее при охлаждении.

4. Реакция дициандиамида с *p*-толуиловой кислотой

Смесь, состоящую из 2,3 г дициандиамида и 11,15 г *p*-толуиловой кислоты (в молярном соотношении 1:3), перегнали на голом огне с воздушным холодильником. Содержимое колбы, превращаясь в жидкость, темнело и в конце получило темную коричневую окраску. При перегонке наблюдалось выделение двуокиси углерода и аммиака. Перегон закристаллизовался в холодильнике и весил 9,7 г, неперегнанный остаток в колбе—2,25 г. Перегон состоял из полунитрила (2 г), толуиламида (2,7 г), свободной *p*-толуиловой кислоты (2,8 г) и его аммониевой соли (2,0 г). В перегоне была найдена также вода. Для удаления аммониевой соли *p*-толуиловой кислоты отгон промывался холодной водой. Водный фильтрат при окислении соляной кислотой выделил *p*-толуиловую кислоту с т. пл. 179°. Для удаления свободной *p*-толуиловой кислоты отгон промывался водным раствором едкого натрия. При действии соляной кислоты на натриевую соль *p*-толуиловой кислоты выделялась свободная *p*-толуиловая кислота. Отгон после промывки водным раствором едкого натрия промывался водой, сушился в сушильном шкафу и сублимировался. Сублимат после промывки эфиром характеризовался, как амид *p*-толуиловой кислоты: имел т. пл. 158°, мол. вес 140,51, ошибка составляла +4,0%. При кипячении с раствором едкого натрия и дальнейшем окислении соляной кислотой образовал *p*-толуиловую кислоту с т. пл. 179°. Толуиламид с трудом растворялся в эфире.

5. Реакция дициандиамида с ангидридом бензойной кислоты

Смесь дициандиамида и ангидрида бензойной кислоты, взятых в молярных соотношениях 2:3, перегонялась на голом огне, с воздушным холодильником. С начала нагревания выделялась двуокись углерода, а при перегонке—аммиак. Содержимое колбы сначала пенилось, а затем спокойно кипело с последующей перегонкой. Жидкий перегон в холодильнике закристаллизовывался. В перегоне были найдены: вода, бензонитрил, бензойная кислота и аммониевая соль бензойной кислоты.

6. Реакция дициандиамида с антрахилоновой кислотой

В круглодонной колбе с обратным воздушным холодильником нагревалось на открытом огне 5,03 г дициандиамида и 24,62 г антра-

ниловой кислоты. Реакция началась при 175° (термометр—в парафиновой бане). При нагревании реакция стала протекать экзотермически, ввиду чего огонь временно удалялся, при этом бурно выделялись аммиак и двуокись углерода (которые были узнаны с помощью соляной кислоты и баритовой воды). Содержимое колбы при нагревании пенилось и представляло собой желтое смолоподобное вещество. После 3,5 час. нагревания содержимое колбы было перегнано. Жидкий перегон в количестве 8,15 г характеризовался, в основном, как анилин. В колбе осталось 10,43 г неперегнавшегося остатка, представляющего собой темное смолоподобное вещество.

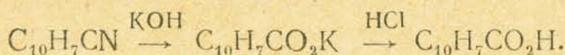
7. Реакция дициандиамида с хлористым бензоилом

В круглодонной колбе с обратным воздушным холодильником, оканчивающимся хлоркальциевой трубкой, нагревалась до кипения, в течение 3 часов, смесь, состоящая из 4,1 г дициандиамида и 21 г хлористого бензоила. Жидкость в начале нагревания помутнела, а затем постепенно стала желтеть. В процессе нагревания наблюдалось бурное выделение хлористого водорода, что узнавалось с помощью аммиака. По окончании нагревания содержимое колбы было подвергнуто перегонке. Собранный перегон, в количестве 11,4 г, был подвергнут фракционной перегонке. Фракция, собранная до 210° , весила 8,43 г, фракция—выше 210° , весящая 2,97 г, закристаллизовалась. Остаток в колбе—4,05 г. Фракцию—до 210° подвергли фракционной перегонке с дефлегматором над 2 г бензойнокислого натрия и собрали бензонитрил при температуре $185-187^{\circ}$ в количестве 7 г, что составило 45,45% теории, рассчитанной на хлористый бензоил, взятый в реакцию. Фракция, собранная выше 210° , весящая 2,5 г, представляла собой бензойную кислоту, не растворялась в холодной воде, хорошо растворялась в горячей воде, в спирте и ацетоне, после перекристаллизации из горячей воды имела т. пл. 121° . Выход бензойной кислоты—13,66% теории, рассчитан. на взятый в реакцию хлористый бензоил. Во время реакции выделение аммиака не наблюдалось и в продуктах реакции не был обнаружен бензойнокислый аммоний.

8. Реакция дициандиамида с α -нафтойной кислотой

Эта реакция была проведена аналогично опыту № 4. Реагирующие компоненты были взяты в реакцию в молярном соотношении 1:3. С начала же нагревания наблюдалось выделение двуокиси углерода и аммиака, которое продолжалось до окончания реакции. Содержимое колбы при нагревании постепенно превратилось в коричневое цвета жидкость со вспениванием. При перегонке из 1,3 г дициандиамида и 8,13 г α -нафтойной кислоты было получено 4,59 г закристаллизовавшегося в холодильнике перегона. Неперегнавшийся

остаток в колбе весил 2,95 г. В перегоне была обнаружена вода. Перегон был промыт эфиром, в котором большая его часть растворилась. Растворенная часть после выпарки эфира представляла собой нитрил α -нафтойной кислоты с т. пл. 38°; при омылении водным раствором едкого кали образовалась калиевая соль α -нафтойной кислоты; последняя при окислении соляной кислотой выделила свободную α -нафтойную кислоту с т. пл. 159°



Нерастворенная в эфире часть после промывки водой характеризовалась, как α -нафтойная кислота. Водный фильтрат содержал аммониевую соль α -нафтойной кислоты, которая при окислении соляной кислотой выделила α -нафтойную кислоту и образовала хлористый аммоний



В продуктах реакции не был обнаружен амид α -нафтойной кислоты.

9. Реакция дициандиамида с *p*-оксибензойной кислотой

Круглодонная колба, содержащая смесь—2,6 г дициандиамида и 13 г *p*-оксибензойной кислоты (в молярном соотношении 1:3), нагревалась на открытом огне. Содержимое колбы до начала перегонки пенилось и превратилось в вязкую жидкость темнокоричневого цвета; при этом наблюдалось выделение двуокиси углерода и незначительного количества аммиака. При перегонке жидкость в колбе перестала пениться; при этом в большом количестве выделялся аммиак.

Получено 5,15 г жидкого перегона, 3,14 г закристаллизовавшегося в холодильнике вещества и 2,45 г остатка в колбе. Жидкий и закристаллизовавшейся в холодильнике перегон характеризовался, как фенол с т. к. 177° ($P=673$ мм) и т. пл. 42°, с раствором едкого натрия образовал фенолят натрия. Выход фенола по уравнению



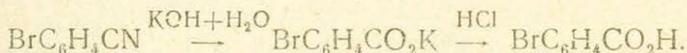
составил 93,35 % теории, рассчит. на *p*-оксибензойную кислоту, взятую в реакцию.

10. Реакция дициандиамида с *o*-бромбензойной кислотой

Смесь, состоящая из 0,39 г дициандиамида и 2,78 г *o*-бромбензойной кислоты, нагревалась на слабом огне 20 минут, затем перегонялась. Отгон в количестве 2,67 г в основном представлял собой нитрил *o*-бромбензойной кислоты, в нем было обнаружено также не-

значительное количество аммониевой соли *o*-бромбензойной кислоты и свободная, неступившая в реакцию *o*-бромбензойная кислота.

Для очистки нитрила *o*-бромбензойной кислоты перегон промылся водой, водный фильтрат при окислении соляной кислотой образовал хлористый аммоний и *o*-бромбензойную кислоту с т. пл. 150° . После этого отгон был суспендирован в водном растворе соды, свободный нитрил экстрагировался эфиром. Чистый нитрил *o*-бромбензойной кислоты имел т. пл. 52° , не растворялся в холодной воде, растворялся в горячей воде. Нитрил был превращен в *o*-бромбензойную кислоту согласно схеме:



11. Реакция дициандиамида с *p*-бромбензойной кислотой

Опыт, переработка отгона и характеристика полученного нитрила *p*-бромбензойной кислоты были проведены аналогично реакции дициандиамида с *o*-бромбензойной кислотой. В реакцию были взяты: 1,3 г дициандиамида и 9,3 г *p*-бромбензойной кислоты. В результате реакции получено: 6 г нитрила *p*-бромбензойной кислоты (выход — 78,94% теории, рассчитанной на вступающую в реакцию *p*-бромбензойную кислоту), 0,97 г аммониевой соли и 1,0 г непрореагировавшей, свободной *p*-бромбензойной кислоты. Как в предыдущем опыте, так и в этом при реакции выделялись аммиак и двуокись углерода.

12. Реакция дициандиамида с *o*- и *p*-хлорбензойной кислотами

Реакция дициандиамида с *o*- и *p*-хлорбензойной кислотами была проведена аналогично реакции дициандиамида с *o*- и *p*-бромбензойной кислотами с одинаковыми результатами, т. е. в перегонах, кроме соответствующих нитрилов, были найдены: аммониевые соли и непрореагировавшие кислоты. Вообще в отгонах, полученных при взаимодействии дициандиамида с галогенобензойными кислотами, не были обнаружены амиды этих кислот.

В ы в о ы

1. При действии дициандиамида на нитробензойные кислоты образуются нитрилы соответствующих кислот.

Пока еще не установлено какой-либо связи между константами диссоциации взятых в реакцию кислот и выходами полученных нитрилов.

2. Дициандиамид с салициловой кислотой не образовал нитрила или амида салициловой кислоты. Основным продуктом взаимодействия дициандиамида с салициловой кислотой явился фенол.

3. *p*-толуиловая кислота, реагируя с дициандиамидом, образует нитрил и амид *p*-толуиловой кислоты.

4. Дициандиамид сравнительно труднее реагирует с ангидридом бензойной кислоты, чем с самой кислотой. Результатом реакции между дициандиамидом и ангидридом бензойной кислоты явились: бензонитрил, бензойная кислота, бензойнокислый аммоний, аммиак, вода и двуокись углерода.

5. *Орто*-аминобензойная кислота реагирует с дициандиамидом почти так же, как и салициловая кислота. Основным продуктом реакции явился анилин.

6. Дициандиамид с хлорангидридами карбоновых кислот реагирует только при высокой температуре. Одним из продуктов взаимодействия между дициандиамидом и хлорбензойной кислотой явился бензонитрил.

7. Результатом реакции дициандиамида с галоидозамещенными бензойной кислоты являются нитрилы. Были получены нитрилы: *o*-, *p*-хлорбензойной, *o*-, *p*-бромбензойной кислот.

8. α -нафтойная кислота реагирует с дициандиамидом так же, как и бензойная кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дангян. М. Т. «Известия» АрмФАН. № 1—2 (15—16), 1942, стр. 183.
2. Дангян. М. Т. «Известия» АрмФАН. № 10, 1942, стр. 53.

Մ. Տ. Դանգյան, Ս. Ա. Տ-Դանիելյան, Բ. Ա. Ասոյան

ԴԻՑԻԱՆԴԻԱՄԻԴԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԲԵՆԶՈՒԿԱՆ ՔԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՇԱՆ-ՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ α -ՆԱՖՏՈՒՆԱՔԹՎԻ ՀԵՏ

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Նիտրորենդրական թթուների վրա զիցիանդիամիդ ազդելիս ստացվում են համապատասխան թթուների նիտրիլներ:

Առայժմ դեռ որևէ կապ չի սահմանված ստացվող նիտրիլների ելքերի և սեակցիայի մեջ մտցվող թթուների զիտոցման կոնստանտների միջև:

2. Դիցիանդիամիդը սալիցիլաթթվի հետ չի առաջացնում սալիցիլաթթվի նիտրիլ կամ ամիդ: Փոխազդման հիմնական պրոդուկտը լինում է ֆենոլը:

3. *p*-տոլուիլաթթուն սեակցվում է զիցիանդիամիդի հետ և միաժամանակ առաջացնում է տոլուիլաթթվի ամիդ և նիտրիլ:

4. Դիցիանդիամիդը համեմատաբար ավելի գոյարուբյաժը է սեակցվում բենզոական թթվի անհիդրիդի հետ, քան իրեն՝ բենզոական թթվի հետ: Ռեակցիայից ստացվում են՝ բենզոնիտրիլ, բենզոական թթու, ամոնիում բենզատ, ամիակ, ջուր և ածխաթթու գազ:

5. *o*-ամինոբենզոական թթուն սեակցվում է զիցիանդիամիդի հետ

այնպես, ինչպես սալիցիլաթթուն: Ռեակցիան հիմնական արդյունքը լինում է անիլինը:

6. Դիցիանդիամիդը ռեակցիոն է կարբոթթուրների քլորանհիդրիդների հետ միայն բարձր ջերմաստիճանում: Բենզոական թթվի քլորանհիդրիդի և դիցիանդիամիդի միջև տեղի ունեցող ներգործության պրոդուկտներից մեկն էլ հանդիսանում է բենզոնիտրիլը:

7. Դիցիանդիամիդի և բենզոական թթվի հալոգեն ածանցյալների միջև տեղի ունեցող փոխներգործման պրոդուկտները լինում են համապատասխան նիտրիլներ: Ստացված են 0- և p-քլոր, 0- և p-բրոմբենզոական թթուների նիտրիլներ:

8. α -նաֆտոինաթթուն ռեակցիոն է դիցիանդիամիդի հետ, նման բենզոական թթվին: Ռեակցիայից ստացվում են՝ նաֆտոնիտրիլ, α -նաֆտոինաթթվի ամոնիումի աղ, ջուր, ամիակ և ածխաթթու գազ: