ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ARMENIAN

III 1945 1

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Т. Даигян, Г. А. Мусаханян и С. А. Асатрян

Новый способ получения амидов одноосновных насыщенных (жирных) кислот

(Представлено Р. Х. Бунятяном 7 VIII 1945)

В настоящей статье описываются результаты реакций дициандиамида с гептановой, каприловой, паларгоновой и каприновой кислотами. Суммируя результаты, описанные в настоящей статье с предыдущими ([1, 2, 3]), можно считать, что взаимодействие между дициандиамидом и одноосновными насыщенными жирными кислотами в направлении образования амидов жирных кислот является общей закономерностью, которую можно выразить следующим уравнением:

$$C_2H_4N_4+3\ R—CO_2H \rightarrow 3\ R—CONH_2+CO_2+HOCN$$

Одной из основных положительных сторон найденного нами способа получения амидов (что видно из экспериментальной части) является его легкая осуществимость как в малых, так и в крупных масштабах.

Экспериментальная часть. 1. Амид гептановой кислоты. В круглодонной колбе, снабженной тубусом и воздушным холодильником, было помещено 2,4 *г* дициандиамида и 10 *г* гептановой кислоты. При нагревании реакционная смесь сначала вся превратилась в жидкость молочного вида, а затем выпал беловатый, порошкообразный осадок. Содержимое колбы нагревалось 1 ч. 10 мин; на стенках холодильника выделилось белое кристаллическое вещество, которое после промывки бензолом и эфиром имело точку плавления 86—88°.

Содержимое колбы нагревалось в течение 3 ч. 20 мин. при температуре 195—205° (термометр находился в реакционной смеси). После окончания реакции содержимое колбы обработали бензолом. Нерастворенная в бензоле часть весила 3,5 *г*. Растворенная в бензоле часть имела т. пл. 98° и т. кип. 250°, охарактеризовалась как амид гептановой кислоты.

Очищенный амид гептановой кислоты весил 8 *г*, выход 80% теоретического, расчитанного на гептановую кислоту.

2. *Амид каприловой кислоты.* В круглодонную колбу емкостью

в 100 *см*^{3}, снабженную тубусом и обратным воздушным холодильником, поместили 2 *г* дициандиамида и 9 *г* каприловой кислоты.

Смесь подвергли нагреванию в течение 8 ч. при температуре 200—210° (термометр находился в реакционной смеси). При температуре 120° началось кипение содержимого колбы, при 150° полное кипение и при 160° бурное, продолжавшееся около 1 ч. в дальнейшем, до конца нагревания продолжалось медленное кипение.

При 190° в реакционной колбе образовалось новое порошкообразное, песочного цвета вещество. По мере нагревания жидкость темнела вплоть до окрашивания в коричневый цвет.

В воздушном холодильнике из выделившегося в процессе нагревания дыма образовалось незначительное количество белого кристаллического вещества.

При охлаждении до 80° реакционная смесь застыла в твердую массу.

После окончательного охлаждения реакционную смесь растворили в горячем хлороформе, профильтровав и промыв осадок хлороформом на фильтре, получили 0,6 *г* порошкообразного песочного цвета вещества с точкой плавления выше 218°. Фильтрат же застыл в коричневую массу, образуя кристаллы амида каприловой кислоты.

Для получения чистого продукта последний подвергли перекристаллизации из горячего бензола. Очищенный амид каприловой кислоты весил 5 *г*. Выход 55,6% теоретического при расчете на каприловую кислоту, взятой в реакции.

Идентификация. Амид каприловой кислоты представляет собой белое кристаллическое вещество с точкой плавления 105°. Амид по нижеприведенной схеме был превращен в каприловую кислоту

$$CH_3(CH_2)_6CONH_2 + H_2O \rightarrow CH_3(CH_2)_6CO_2H + NH_3$$

3. Амид пеларгоновой кислоты. Смесь из 7 *г* пеларгоновой кислоты и 1,6 *г* дициандиамида подвергли нагреванию в течение 5,5 ч. при температуре 185—215° (термометр находился в реакционной смеси) в круглодонной колбе, снабженной тубусом и обратным воздушным холодильником на электрической плите.

При 100° начало кипения содержимого колбы, а при 160° полное бурное кипение, продолжавшееся в течение 30 мин., после чего до конца нагревания продолжалось медленное кипение.

При 160° в реакционной колбе образовалось новое порошкообразное вещество.

После 30-минутного кипения на стенках обратного воздушного холодильника образовалось белое кристаллическое вещество, которое по окончании нагревания реакционной смеси было собрано и промыто в начале эфиром, а затем бензолом, точка плавления этого вещества 86,5°.

По окончании нагревания содержимое колбы при охлаждении представляло собой мелкокристаллическую массу коричневого цвета. Раство-

рив прореагировавшую массу в горячем хлороформе и профильтровав ее, получили на фильтре 0,7 *г* песочного цвета порошкообразного вещества с точкой плавления выше 218°. В фильтрат прошел растворенный в хлороформе амид пеларгоновой кислоты, который моментально застыл в коричневую кристаллическую массу. Промыв последнюю холодным хлороформом, получили 7 *г* кристаллов амида пеларгоновой кислоты серого цвета.

Для получения более чистого продукта последний подвергли перекристаллизации из горячего бензола.

Очищенный амид пеларгоновой кислоты весил 5 *г*, выход 71,43% теоретического при расчете на пеларгоновую кислоту.

После перекристаллизации из горячей воды он имел т. пл. 99—100°.

Амид пеларгоновой кислоты был превращен в пеларгоновую кислоту. В круглодонную колбу с обратным водяным холодильником поместили смесь из 2 *г* амида пеларгоновой кислоты, 0,5 *г* едкого натрия и 25 *см*³ воды и в течение 4,5 ч. кипятили на электрической плите. По окончании нагревания, остудив реакционную смесь, прибавили к ней 6 *см*³ разбавленной (1 :1) серной кислоты. Образовавшуюся пеларгоновую кислоту экстрагировали эфиром и перегнали на открытом огне. Перегналось 1,5 *г* пеларгоновой кислоты. Выход по уравнению

$$CH_3(CH_2)_7CONH_2+H_2O \rightarrow CH_3(CH_2)_7CO_2H+NH_3$$

составил 75% теоретического.

4. *Амид каприновой кислоты*. В реакции было взято 2,1 *г* дициандиамида и 10 *г* каприновой кислоты. Нагревание продолжалось 3,5 ч., причем температура поддерживалась 195—200° (термометр находился в реакционной смеси).

На стенках холодильника собралось белое кристаллическое вещество. Нерастворенная часть в бензоле, после троекратной промывки горячим бензолом, весила 2,1 *г*.

Амид каприновой кислоты после перекристаллизации из горячего бензола был промыт водным раствором соды. Выход чистого амида весом 9 *г* составил 90% теоретического, по расчету на кислоту.

Выводы. Дициандиамид при реагировании с гептановой, каприловой, пеларгоновой и каприновой кислотами, образует соответствующие амиды.

Химический Институт
Академии Наук Арм. ССР
Ереван, 1945, август.

Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ, Գ. Ա. ՄՈՒՍԱԽԱՆՅԱՆ, Ս. Ա. ԱՍԱՏՐՅԱՆ

Հագեցած միհիմնի ճարպային թթուների ամիդների ստացման նոր եղանակ

Ներկա հոդվածում նկարագրված են դիցիանդիամիդի ռեակցիայի արդյունքները հեպտանա, կապրիլա, պելարգոնա և կապրինաթթուների հետ։ Ներկա և անցյալ հոդվածներում նկարագրված ռեակցիաների արդյունքներն իրար բերելով ([1,2,3]), կարող ենք հանգել հետևյալ եզրակացությանը. դիցիանդիամիդը ռեակցիան հագեցած միհիմն ճարպային թթուների հետ ամիդներ առաջացնելու ուղղությամբ հանդիսանում է ընդհանուր օրինաչափություն, որը կարելի է արտահայտել հետևյալ հավասարմամբ.

$$C_2H_4N_4+3R-CO_2H \rightarrow 3RC\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix}+CO_2+HOCN$$

M. T. Dangyan, G. A. Mussahanian, C. A. Assatrian

A New Method of Obtaining Amides of Monobasic Saturated (Fatty) Acids

In the present article the reaction results of dicyanamide with heptanic, octanic nonanic and decanic acids are described.

Summarizing the results described in the present article with the preceding ones ([1,2,3]) we may consider the interaction between dicyanamide and monobasic saturated fatty acids as for forming amides of fatty acids to follow a general law, which can be expressed by the following equation

$$C_2H_4N_4+3\,R-CO_2H \rightarrow 3\,R-C\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix}+CO_2+NOCN$$

One of the basic position features of the method to obtain amides found by us (as has been shown by the experimental part) appears to be its easy feasability either at a large or at a small scale.

ЛИТЕРАТУРА

1. *М. Т. Дангян.* Изв. АрмФАН № 9—10 (23—24), 1942. 2. *М. Т. Дангян* и *М. А. Оганесян.* ДАН Арм. ССР 2, 71, 1945. 3. *М. Т. Дангян, Р. А. Мегроян* и *Г. А. Мусаханян.* ДАН Арм. ССР, 2, 107. 1945.