VIII

1948

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Т. Дангии и О. Д. Аванесова

ү-Триазины из дициандиамида и двуосновных карбоновых кислот

(Представлено Г. Х. Бунятяном 19 VI 1947)

Один из авторов настоящей работы впервые установил, что одноосновные жирные кислоты, реагируя с дициандиамидом в среде ксилола, образуют ү-триазины (1):

OH

NH-CN

$$N = C - N$$
 $R - C = N + H_2N - C = NH \rightarrow R - C = N - C - NH_2 + H_2O$.

OH

Представляет большой интерес получение триазинов также из дициандиамида и двуосновных карбоновых кислот.

В настоящей статье описано получение триазинов, структура которых должна выражаться нижеприведенными общими формулами:

OH

$$N = C - N$$

I. $HOOC - (CH_2)_n - C = N - C - NH_2$;
OH
 $N - C = N$
 $N - C = N$
 $N = C - N$

Триазины общей формулы II могут быть синтезированы сразу или ступенчато:

$$NH-CN$$

$$!$$
1. HOOC-(CH₂)_n -COOH+H₂N--C=NH

OH

$$N = C - N$$
 $-+ HOOC - (CH_2)_n - C = N - C - NH_2 + H_3O$

OH

 $N = C - N$
 $N = C - N$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 1. Дитриазин из дициандиамида и янтарной кислоты.

OH OH
$$N-C=N$$
 $N=C-N$ $N=C-N$ $N=C-N$ $N=C-N+2$ $N=C-N+2$

Смесь, состоящая из 15 г янтарной кислоты, 21,4 г дициандиамида и 150 мл ксилола, нагревалась в круглодонной колбе, снабженной воздушным холодильником, в течение 7 часов.

Во время нагревания образовалось вещество желтого цвета, которое затем потемнело. В конце реакции выделился 1 мл воды и образовалось 25 г дитриазина, который не плавился при нагревании до 250°.

Из горячего ксилола при охлаждении выпали белые кристаллы еукцинимида весом 0,3 г.

Полученный дитриазин в горячей воде и спирте растворялся плохо, в бромистоводородной кислоте и в горячем аммиаке — хорошо.

Аммиачный раствор дитриазина, при прибавлении азотнокислого серебра, выделил белый осадок серебряной соли.

2. Монотриазин из дициандиамида и себациновой кислоты.

$$N = C - N$$

$$HOOC - (CH2)6 - C = N - C - NH2$$

Смесь, состоящая из 10г себациновой кислоты, 4,1г дициандиамида и 150 мл ксилола, нагревалась в круглодонной колбе, снабженной водоот деляющим прибором и воздушным холодильником в течении 6 часов. Образовалась желтая губчатая масса, большая часть которой хорошо растворялась в горячей воде.

Растворившаяся в воде часть имела т. п. 235°. С одной молекулой дициандиамида образовала дитриазин, следовательно, являлась монотриазином. Очищенный монотриазин весил 7,5 г. выход 56,8°/0 теоретического, из расчета на себациновую кислоту.

Монотриазин дал реакции присоединения с минеральными и пикриновой кислотами.

Пикрат представлял собою желтого цвета соединение, не растворявшееся в воде, с т. пл. 190°. С едким кали и натром образовал соли, хорошо растворяющиеся в воде. В водном растворе аммиака с азотнокислым серебром выделил белый осадок, который частично растворился в концентрированном водном растворе аммиака.

Анализ серебряной соли:

0,0576 г вещества 0,0246 г Ад

Найдено ° о: Ag 42,69.

С₁₂Н₁₄N₄О₃Аg₂ Вычислено %: Аg-42,7.

Нерастворившаяся часть представляла собою дитриазин. Не плавился.

3. Дитриазин из дициандиамида и себациновой кислоты.

OH

$$N-C=N$$

 $N=C-N$
 $N=C-N$
 $N=C-N$
 $N=C-N$
 $N=C-N$

Реакционная смесь, состоящая из 10 г себациновой кислоты, 8,2 г дициандиамида и 150 мл ксилола, нагревалась в течении 6 часов в круглодонной колбе, снабженной водоотделяющим прибором и воздушным холодильником.

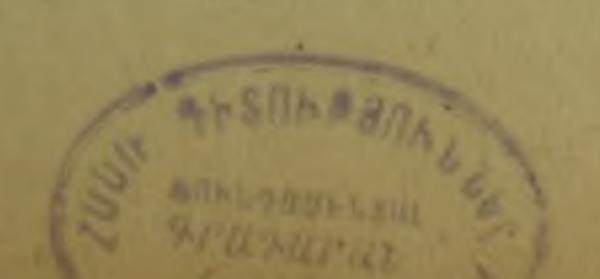
Образовалась желтая пористая масса, которая после промывки спиртом и водой, весила 14,5 г и охарактеризовалась как дитриазин себациновой кислоты.

Выход дитриазина составлял 87,9% теоретического из расчета на себациновую кислоту.

Полученный дитриазин в горячей воде растворялся плохо, при нагревании до 255° не плавился, хорошо реагировал с едким кали и бромистоводородной кислотой. С пикриновой кислотой образовал желтый осадок с т. пл. 226°.

Растворился в аммиаке, но при прибавлении азотнокислого серебра выпал белый осадок, который постепенно потемнел.

0,0496 г вещества 0,0194 г Ад Найдено %: Ag-39,11 С₁₂Н₁₆N₈O₂Ag₂ Вычислено %: Ag-39,43.



4. Дитриазин из дициандиамида и монотриазина себациновой кислоты. Реакционную смесь, состоящую из 13г монотриазина себациновой кислоты, 4г дициандиамида и 150 мл ксилола, нагревали в течении 5 часов в круглодонной колбе, снабженной воздушным холодильником.

Получилось желтое вещество, которое после очистки весило 15,6 г, что составляло 96,3% теоретического из расчета на монотриазин себациновой кислоты.

Выводы. Дициандиамид, реагируя с двуосновными карбоновыми кислотами, образует триазины.

Синтезированы моно- и дитриазины.

Дитриазины получаются большими выходами, чем монотриазины.

Химический Институт Акалемии Наук Армянской ССР Ереван, 1947, м.й.

ሆ. S. ጉሀን ጊፀሀን ተፈ O. ጉ. ԱՎԱՆԵՍՈՎԱ

-- 8-րազինների սոացումը դիցիանդիասիդից հվ երկերմն կարրոթթուներից

րարձր ելջով, բան մուստրիազինավ երկնին կարթող Սուների նետ, դոյացնում է արև զիններ։ Սինթեզված են մոնո- և դիարիազիններ։ Դիարիազինները ստացվում են ավելի

AMTEPATYPA

1. М. Т. Дангян. ЛАН Арм. ССР., 5, № 4, 107, 1946,