

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

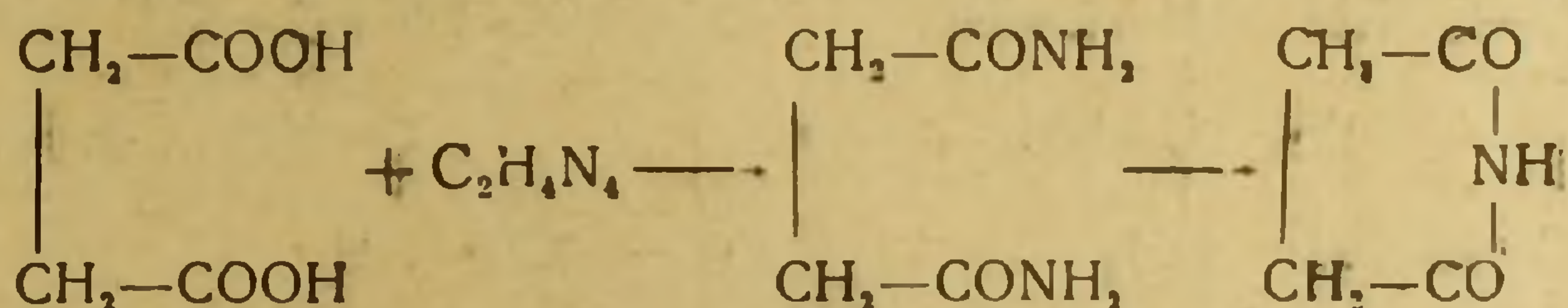
М. Т. Давгял

О механизме образования имидов из дициандиамида и кислот

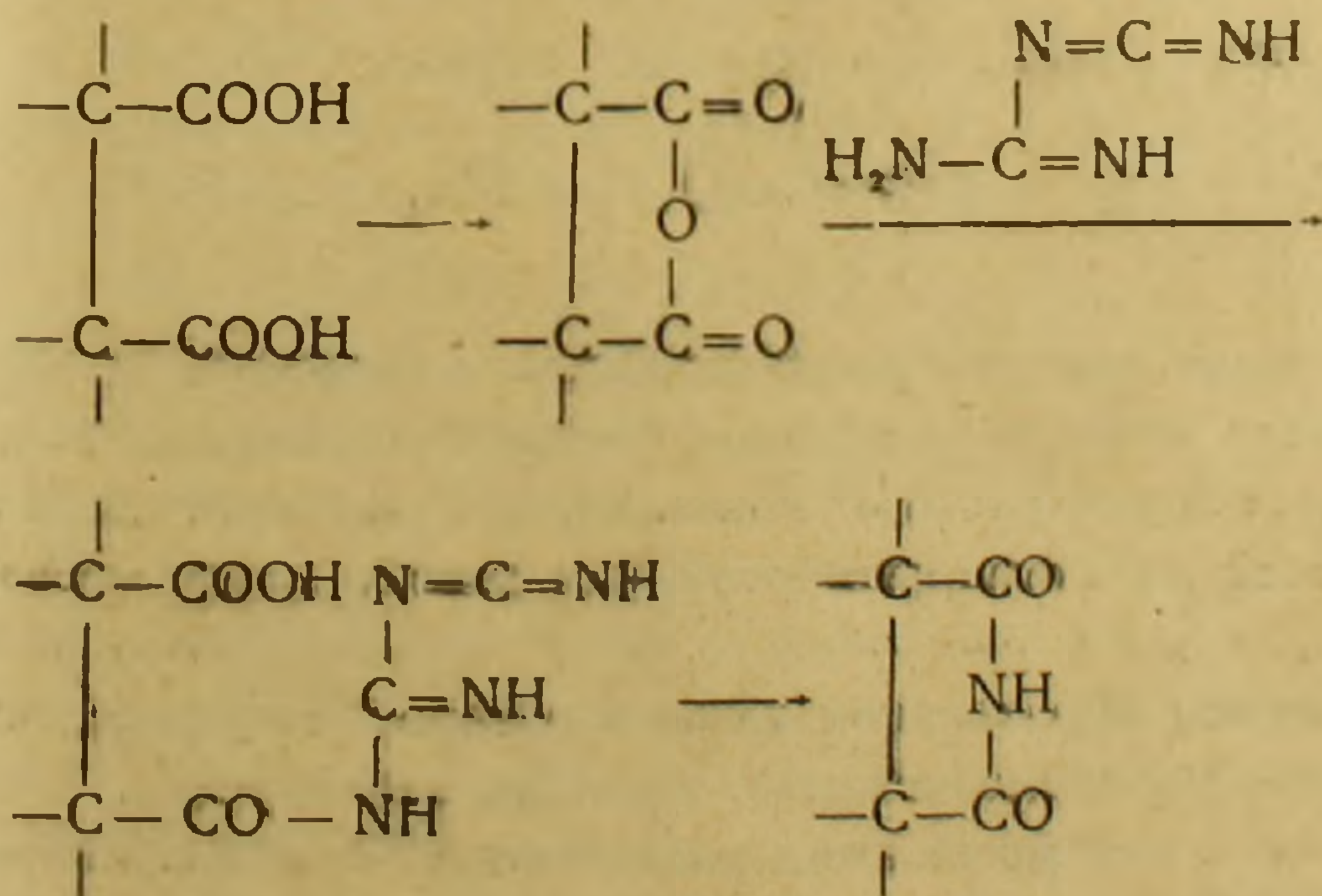
(Представлено Г. Х. Бунятяном 3 X 1945)

предыдущих работах было показано, что дициандиамид при перегонке с янтарной или фталевой кислотами образует соответствующий имид (¹). В этих же работах, для образования имидов указано несколько возможных путей:

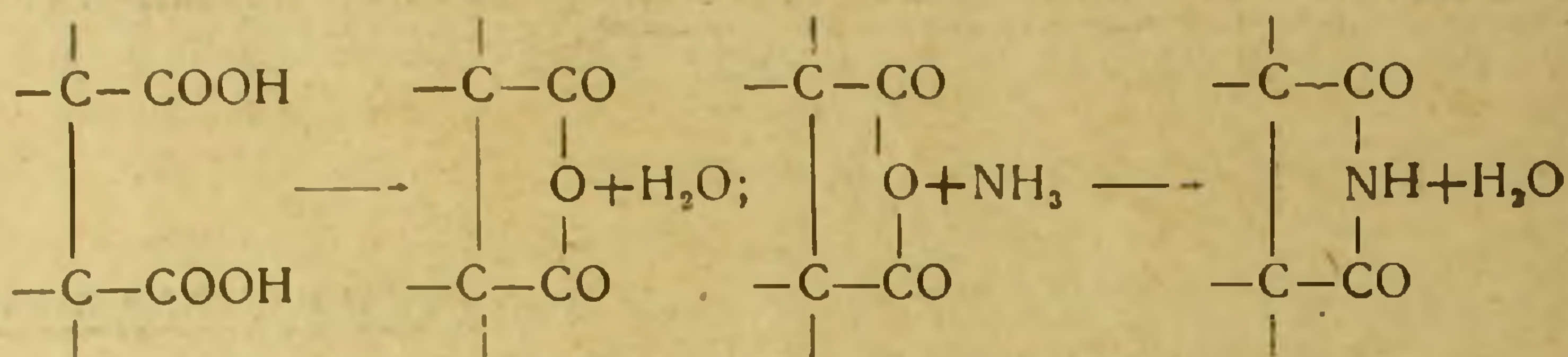
1. Двухосновная кислота вступает в реакцию с дициандиамидом подобно жирным кислотам, т. е. сначала получается амид двухосновной кислоты, который в условиях реакции отщепляет молекулу аммиака и превращается в имид:



2. Двухосновная кислота переходит в ангидрид, который затем вступает в реакцию с дициандиамидом по схеме:



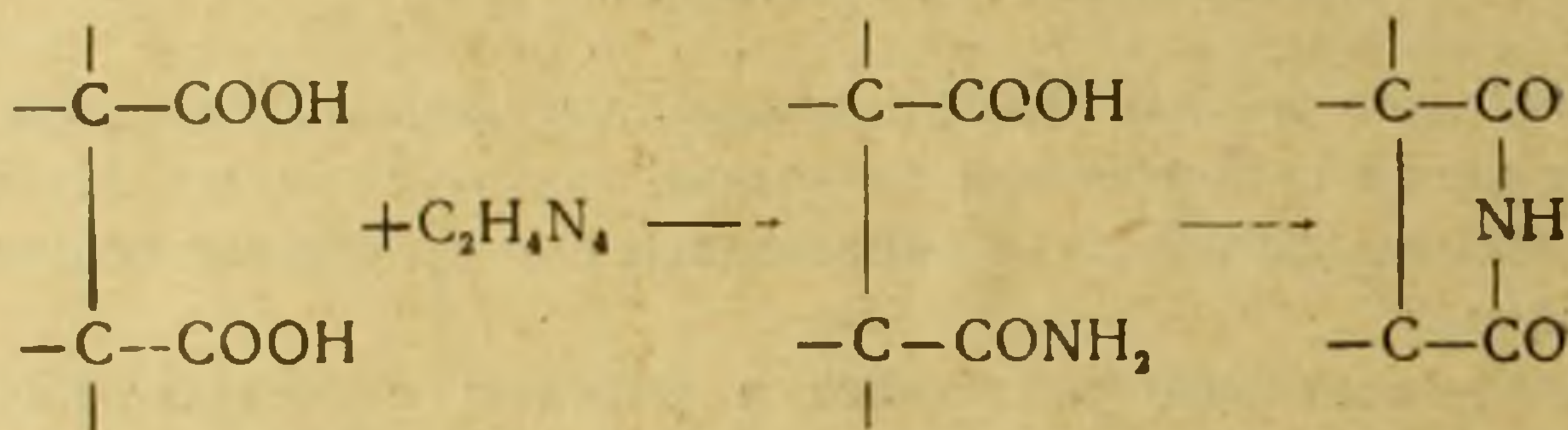
3. Получение имида через промежуточное образование ангидрида двухосновной кислоты можно объяснить и так:



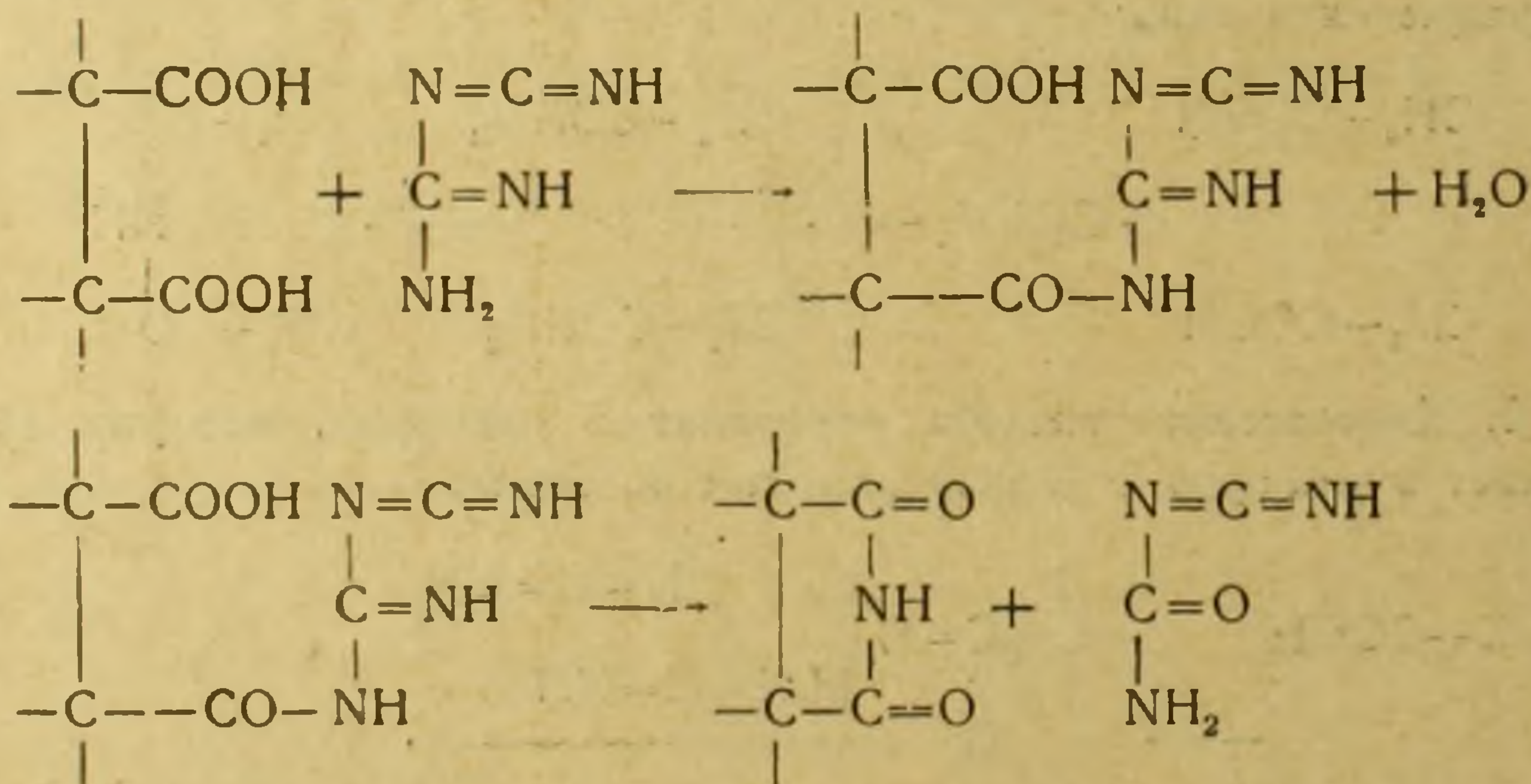
При этом аммиак может получиться вследствие гидролиза дициандиамида.



4. Двухосновная кислота с дициандиамидом образует моноамид, последний, теряя молекулу воды, превращается в имид по схеме:



5. Возможно образование имидов и по следующей схеме:



Дальнейшее изучение реакций дициандиамида с янтарной и фталевой кислотами в среде ксилола (описанию которой посвящена экспериментальная часть настоящей работы) показали, что по всей вероятности имиды образуются по схеме четвертой или пятой, а не первой, второй или третьей.

Против первой схемы образования имидов говорит тот факт, что при реакции, проведенной в среде ксилола, амид не изолируется.

Как фталамид, так и янтарный амид разлагаются при нагревании выше их точек плавления (т. пл. фталамида 220° , а янтарного амида 244°).

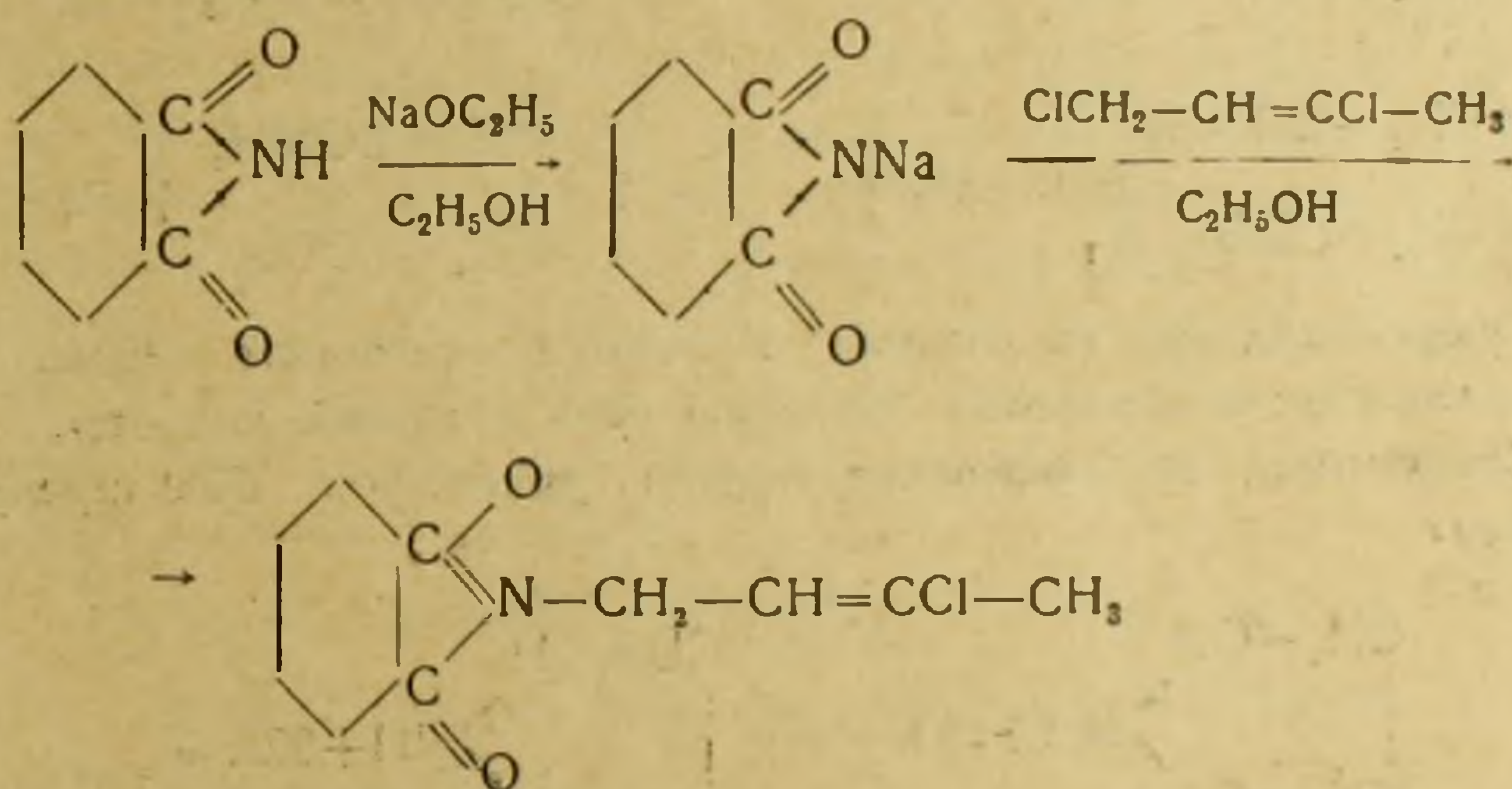
Фталевая и янтарная кислоты превращаются в свои ангидриды при нагревании выше своих точек плавления (т. плавл. фталевой кислоты 195°).

Последний факт говорит против второй и третьей схемы образования имидов. Таким образом, остается сказать, что образование имидов при реакции дициандиамида происходит или по четвертой, или по пятой схеме. На основании повторных опытов было установлено, что дициандиамид и двухосновная кислота в среде ксилола реагируют друг с другом в эквимолекулярных количествах.

Получение сукцинимида было испытано также в среде амилового спирта, однако, поставленный опыт не увенчался успехом. В среде амилового спирта дициандиамид почти не реагирует с янтарной кислотой, несмотря на то, что разница между точками кипения ксилола и амилового спирта не особенно большая.

Когда реагирование дициандиамида с кислотами происходит в среде растворителя, то, кроме температуры, весьма вероятно, важную роль играют и другие факторы.

Фталимид был превращен в его хлорбутениловое производное. Последнее было синтезировано по ниженаписанной схеме:



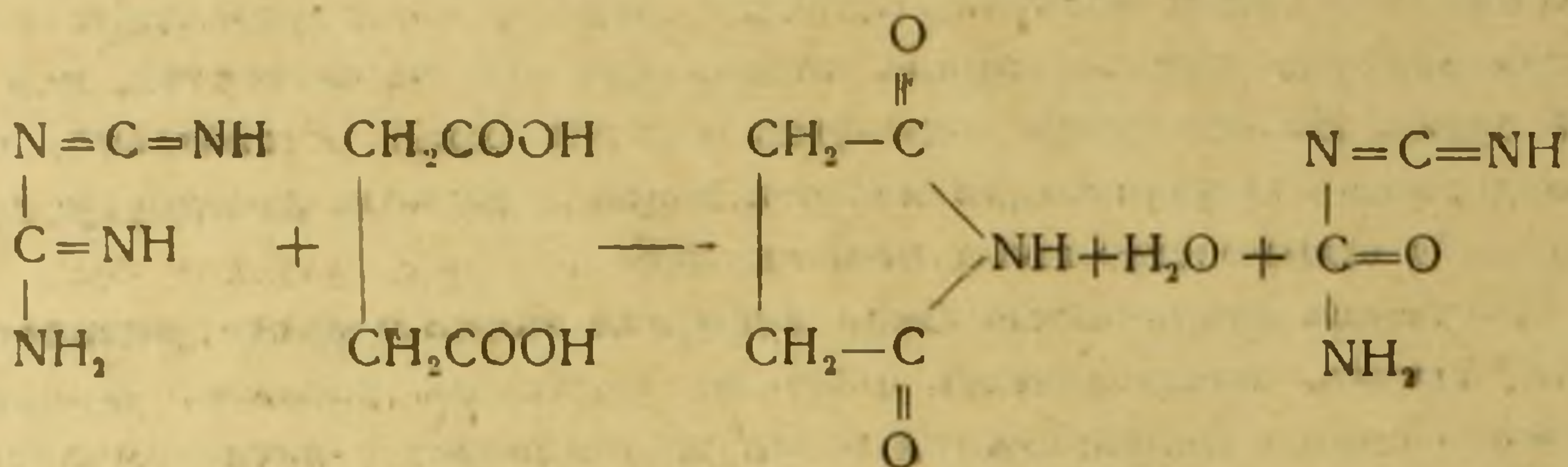
Хлорбутенилфталимид является новым веществом, а потому в экспериментальной части приводится подробное описание его получения.

Работы с хлорбутенилфталимидом продолжаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. 1. Получение сукцинимида.

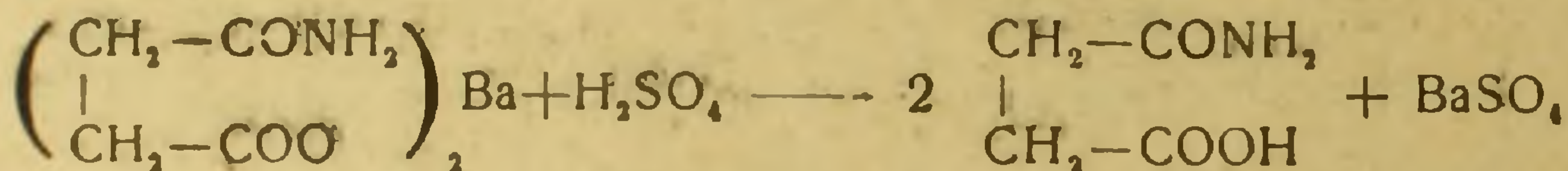
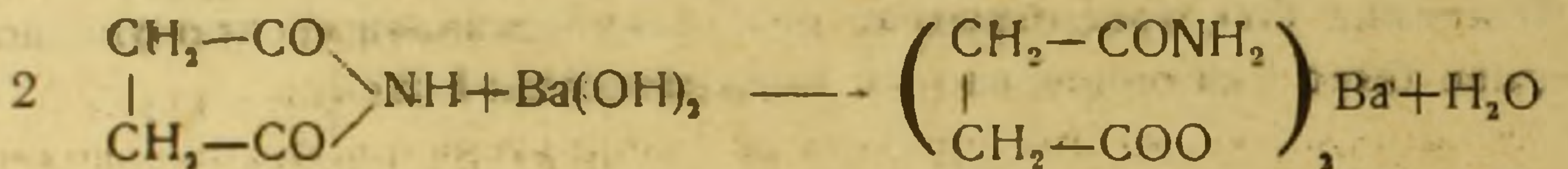
Смесь, состоящая из 36,2 г янтарной кислоты, 24 г дициандиамида и 70 мл ксилола, нагревалась в круглодонной колбе (снабженной обратным воздушным холодильником) 5 часов. В конце реакции твердая часть содержимого колбы почернела полностью. После 5-часового нагревания жидкую часть содержимого колбы, в горячем состоянии, деконтацией перелили в фарфоровую чашку. При охлаждении из жидкости частично выделились кристаллы сукцинимида с т. пл. 124°. Отделив кристаллы сукцинимида, жидкую часть (т. е. ксилол) снова перелили в реакционную колбу и нагревали 1,5 часа, затем снова пе-

релили в фарфоровую чашку и отделили образующиеся кристаллы сукцинимиды. Последний процесс повторялся 5 раз, в результате было получено всего 15 г сукцинимиды, который после перегонки весил 10 г. Выход перегнанного сукцинимиды согласно нижеприведенному уравнению



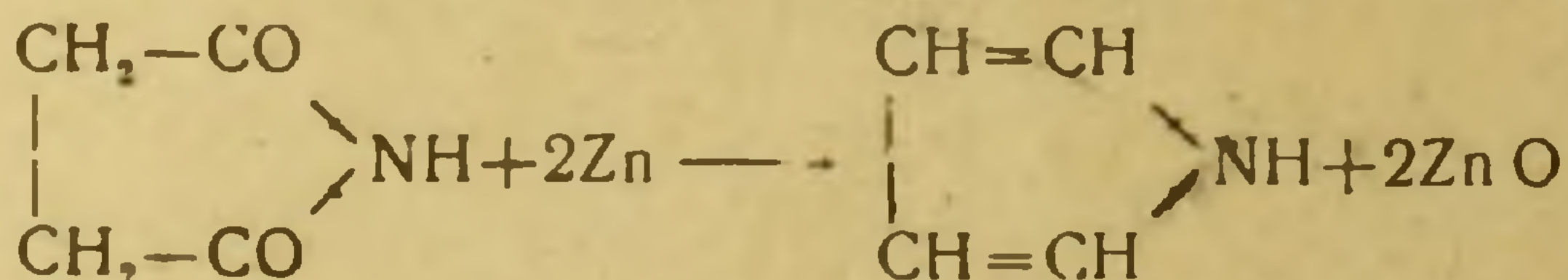
составил 31,9% от теоретического. Твердый остаток в колбе представлял собой черную массу, частично растворимую в холодной воде.

Сукцинимид при нагревании с раствором гидроокиси бария образовал моноамид янтарной кислоты по следующей схеме:

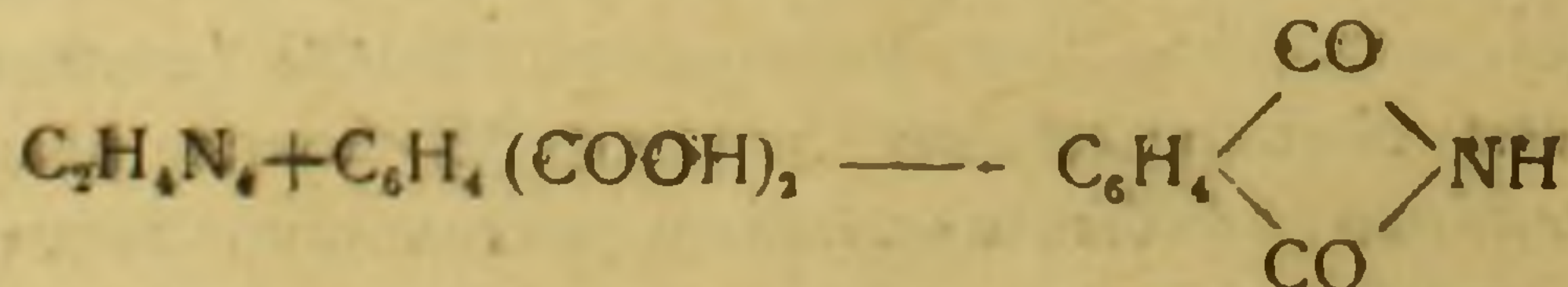


Сукцинимид при нагревании с водным раствором едкого калия выделил аммиак и образовал калиевую соль янтарной кислоты.

Сукцинимид по нижеприведенному уравнению был превращен в пиррол.



2. Получение фталимида. Фталимид был получен аналогично сукцинимиду. В реакцию было взято 18 г фталевой кислоты, 12 г дициандиамида и 210 мл ксилола. Получили 9 г фталимида с т. пл. 228°. Выход фталимида по написанной схеме



составил 52,9% от теоретического.

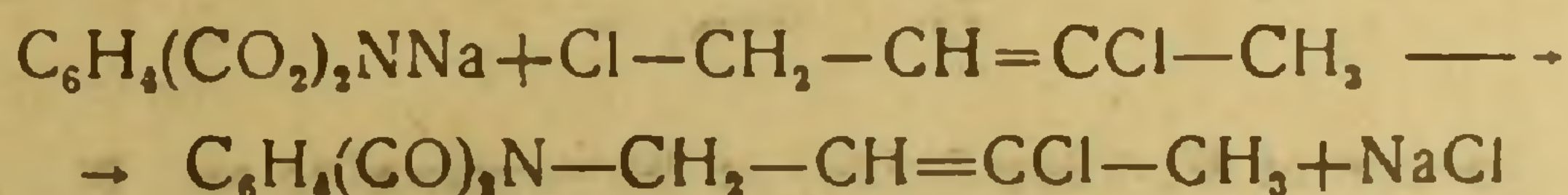
Остаток в колбе обработали холодной водой. Растворенная в воде часть весила 11,7 г и представляла собой более твердое вещество, изучение которого продолжается. Нерастворенная часть весила 3 г.

Повторные опыты по получению фталимида дали почти одинаковые результаты, что видно из приведенной таблицы.

№ п.п.	Дициандиамид	Фталевая кислота	Ксилол	Фталимид	Выход фталимида %	Растворенная часть в воде	Нераств. часть в воде
1	4 г	6 г	100 мл	3 г	56,4	5 г	1 г
2	4 г	6 г	110 мл	2,9 г	54,6	5 г	1 г
3	12 г	18 г	210 мл	9 г	52,9	11,7 г	3 г

Получение хлорбутенилфталимида. К алкоголяту (1,4 г металлического натрия в 30 мл абсолютного спирта) был прибавлен раствор 8,9 г фталимида в 70 мл спирта, и вся смесь, помещенная в круглодонную колбу с обратным холодильником, в течение 3 часов нагревалась на водяной бане. Затем, через холодильник, в колбу прибавили 8 г свежеперегнанного 2,4-дихлорбутена-2 (т. кипения 124—126°) и нагревание продолжалось еще 6 ч. 30 м., после чего содержимое колбы подвергли перегонке на водяной бане. Остаток после удаления спирта промыли холодной водой. Водный раствор выпарили на водяной бане и получили 2,9 г хлористого натрия. Нерастворенную в воде часть, весом в 11 г, обработали горячим бензином. Три грамма не растворилось в бензине и охарактеризовалась как фталимид с т. пл. 124—128°. Растворенная часть в бензине, после вторичной перекристаллизации охарактеризовалась как хлорбутенилфталимид и весила 7,5 г.

Выход, согласно уравнению



составил 79,36% теоретического.

Хлорбутенилфталимид практически не растворяется в воде. Очень хорошо растворяется в абсолютном спирте, эфире, теплом бензине и бензоле. Хлорбутенилфталимид после очищения бензином представляет белое кристаллическое вещество с т. пл. 78—80°.

Качественное определение азота в хлорбутенилфталимиде было проведено по Ласениу.

Хлор в хлорбутенилфталимиде определялся методом, аналогичным методу определения азота. Количественное определение хлора в хлорбутенилфталимиде произвели по способу Кариуса.

А н а л и з

0,1006 г вещ.: 0,0604 г AgCl.

Найдено %: Cl 14,81

C₁₁H₁₀NO₂ Вычислено %: Cl 15,07

Выводы. 1. Дициандиамида, при реагировании с янтарной и фталевой кислотами в среде ксилола, образует соответствующие имида.

2. Фталимид был превращен в хлорбутенилфталимид.

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

Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Դիցիանդիամիդից եւ քրուներից իմիդների ստացման մեխանիզմի մասին

Մեր նախընթաց աշխատանքներից մեկում ⁽¹⁾ նկարագրված է սուկցինիմիդի և ֆտալիմիդի ստացումը դիցիանդիամիդից և համապատասխան թթուներից (սաթաթթու և ֆտալաթթու)։

Հաստատված է, որ դիցիանդիամիդը, սաթաթթվի և ֆտալաթթվի հետ թորելիս՝ առաջացնում է համապատասխան իմիդներ (սուկցինիմիդ և ֆտալիմիդ)։ Իմիդների ստացման մեխանիզմը բացատրելու համար մեր կողմից առաջարկված են եղել հինգ հնարավոր ուղիներ, որոնցով կարող է ընթանալ իմիդների ստացման ռեակցիան։ Իմիդների ստացման ուղին պարզելու համար որոշեցինք իմիդների ստացման ռեակցիաները տանել քսիլոլի միջավայրում։ Քսիլոլի միջավայրում ռեակցիաների արդյունքները ցույց տվին, որ մեր նախընթաց աշխատանքում իմիդների գոյացման առթիվ ենթադրված հինգ հնարավոր ուղիներից առաջին երեքը չեն համապատասխանում իրականությունը։ Ներկա աշխատանքում նույնպես նկարագրված է քլորբուտենիլ ֆտալամիդի ստացումը ֆտալամիդից և դիքլորիդից։

M. T. Dangyan

On the Mechanism of Forming Imides of Dicyandiamide and Dibasic Acids

1. Dicyandiamide at the reaction with succinic and phthalic acids in the medium of xylene forms the corresponding imides.

2. Phtalimide was converted into chlorbutenilphtalimide.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян, Изв. АрмФАН № 9—10 (23—24), стр. 63, 1942.