

ляет определенный практический интерес, поэтому нами был поставлен ряд опытов по получению некоторых анилидов ароматических кислот. Были получены анилиды бензойной, *o*-, *m*- и *p*-нитробензойных и *o*-, и *p*-хлорбензойных кислот. Анилиды всех этих кислот описаны в литературе, но все они получают другими методами. Так, бензанилид получается длительным нагреванием бензойной кислоты с избытком анилина[4]. Способ отличается большой сложностью и дает 80—84% выход технического продукта. Бензанилид может быть также получен нагреванием бензойнокислого натрия и анилина в запаянной трубке, из бензойного ангидрида и анилина, из бензоилхлорида и анилина и целым рядом других способов[5].

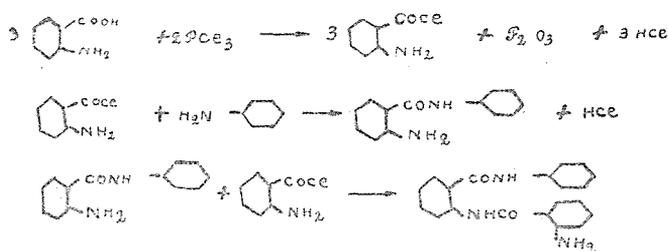
Изомерные нитробензанилиды получают из анилина и соответствующих нитробензоилхлоридов, анилина и нитробензойных кислот при нагревании и другими способами[5].

Хлорбензанилиды могут быть получены из хлорбензоилхлоридов и анилина, а также воздействием PCl_5 на α -(-хлорбензофеноноКСИМЫ)[5].

Ацилирование анилина ароматическими кислотами, проводимое по обычному методу получения азотолов[6], в присутствии PCl_5 дает возможность получать вышеназванные анилиды с достаточно хорошим выходом и достаточно чистыми.

Оказалось возможным с успехом применять этот метод для ацилирования других аминов, в том числе и гетероциклических.

Также, как и другие методы ацилирования, метод ацилирования аминов в присутствии PCl_5 непригоден для получения ариламинов ароматических аминокислот. При нагревании анилина с аминокислотами в присутствии PCl_5 идет не только реакция ацилирования анилина, но и реакция ацилирования аминогруппы аминокислоты, приводящая к образованию более сложных неплавких продуктов. Происходящий процесс на примере антраниловой кислоты можно представить следующим образом:



Не исключена возможность ацилирования аминогруппы и у этого продукта, и у следующего и т. д. Совершенно естественно, что такой сложный продукт оказывается неплавким и нерастворимым в обычных растворителях.

Экспериментальная часть

Анилид бензойной кислоты

Эквимолекулярные количества анилина и бензойной кислоты, растворенные в 20-кратном (по отношению к анилину) количестве растворителя (тщательно высушенный и перегнанный ксилол или бензол¹) помещались в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником, запертый хлоркальциевой трубкой с трубкой для отвода выделяющегося хлористого водорода. Смесь нагревалась

¹) Анилин и растворители очищались перегонкой, бензойная кислота перекристаллизовывалась.

на масляной бане (в опытах с бензолом на водяной бане) до легкого кипения и при хорошем механическом перемешивании из капельной воронки по каплям прибавлялся раствор 1,3 моля треххлористого фосфора в органическом растворителе (ксилол или бензол), взятом в двухкратном по отношению к анилину количестве. Происходило интенсивное выделение хлористого водорода, который, уходя через холодильник и хлоркальциевую трубку, поглощался водой. Наиболее сильное выделение хлористого водорода имело место во время прибавления треххлористого фосфора. При дальнейшем нагревании реакционной смеси выделение хлористого водорода уменьшалось, но совсем не прекращалось даже при многочасовом (8—10-часовом) нагревании. По окончании реакции охлажденная реакционная смесь нейтрализовалась 10-процентным раствором соды до слабо щелочной реакции на лакмус, растворитель и не вошедший в реакцию анилин отгонялись с водяным паром. Анилид, оставшийся в перегонной колбе после отгонки растворителя, отфильтровывался, промывался водой, высушивался на воздухе, взвешивался и подвергался перекристаллизации из спирта. Определялась температура плавления технического и перекристаллизованного продукта. В большинстве случаев однократной перекристаллизации из спирта достаточно для получения продукта с постоянной точкой плавления, т. е. 161°. Результаты опытов ацилирования анилина бензойной кислотой приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ опы-тов	Количество реагирующих веществ в г			Растворитель	Время нагревания в ч.	Выход продукта в %	Температура плавл. техн. продукта в град.	Температура плавл. чистого продукта в град.
	Бензойная кислота	Анилин	PCl ₃					
1	6,1 г	5,0 г	9,0 г	бензол	2	40,0	155	161
2	"	"	"	"	3	84,3	158	"
3	"	"	"	"	4	89,3	159	"
4	"	"	"	"	6	61,7	157	"
5	"	"	"	ксилол	3	77,0	145	"
6	"	"	"	"	4	90,0	157	"
7	"	"	"	"	5	81,0	140	"
8	"	"	"	"	6	77,5	134	"

Отсюда видно, что бензанилид может быть получен с достаточно хорошим выходом путем ацилирования анилина бензойной кислотой в присутствии PCl₃ при 80° (в кипящем бензоле) в течение 4-х часов. Повышение температуры реакции (опыты в ксилоле) ведет к образованию менее чистого продукта.

Анилид—*p*-нитробензойной кислоты

К смеси 5 г анилина и 8,4 г чистой *p*-нитробензойной кислоты, полученной окислением *p*-нитротолуола хромовой смесью [8], в растворе ксилола при легком кипении прибавлялся по каплям ксилольный раствор 9 г PCl_3 . Реакционная смесь нагревалась от 1 часа до 8, после чего обрабатывалась обычным способом. Результаты опытов приводятся в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

№ опытов	Время ацилирования	Выход <i>p</i> -нитробензанилида в %	Температура плавления технич. продукта в град.	Температура плавления чистого продукта в град.
1	1 час	94	207	210—211
2	2 часа	94	206	"
3	3 часа	94	204	"
4	8 часов	продукт осмолился		

Как видно из результатов опытов, ацилирование анилина *p*-нитробензойной кислотой в присутствии PCl_3 протекает полностью за 1 час, и дальнейшее нагревание реакционной смеси приводит к получению более грязного продукта.

Анилид *m*-нитробензойной кислоты

К смеси 5 г анилина и 8,4 г чистой *m*-нитробензойной кислоты, полученной нитрованием бензойной кислоты [6], в ксилольном растворе при легком кипении прибавлялся по каплям PCl_3 (9 г), растворенный в ксилоле. Реакционная смесь нагревалась от 30 минут до 4 часов. Результаты ацилирования приводятся в табл. 3.

• Т а б л и ц а 3

№ опытов	Время ацилирования	Выход <i>m</i> -нитробензанилида в %	Температура плавления технического продукта в град.	Температура плавления чистого продукта в град.
1	30 мин.	57,4	145	153—154
2	1 час.	93,4	145,5	"
3	2 часа	98,4	145	"
4	4 часа	98,4	142	"

Из таблицы видно, что реакция ацилирования в данном случае протекает полностью в течение 1 часа.

Анилид-*o*-нитробензойной кислоты

К ксилольному раствору 2 г анилина и 3,5 г чистой *o*-нитробензойной кислоты, полученной окислением *o*-нитротолуола азотной кислотой [8], нагретому до кипения, прибавлялся по каплям раствор 3 г PCl_3 в ксилоле. Реакционная смесь нагревалась в течение 1 и 2 часов. При одночасовом нагревании выход продукта реакции составлял 96%, т. пл. 154° (чистый продукт плавится при 155°). При двухчасовом ацилировании получился смолообразный продукт.

Аниlid *p*-хлорбензойной кислоты

К смеси 2,4 г анилина и 4 г чистой *p*-хлорбензойной кислоты, полученной окислением *p*-хлортолуола [8], в растворе ксилола при легком кипении прибавлялся по каплям раствор 4,6 г PCl_3 в ксилоле. Реакционная смесь нагревалась в течение 3 часов, а затем обрабатывалась обычным способом. Выход анилида составлял 86,3%, т. пл. 194° (чистый продукт плавится при 194—195°).

При более длительном нагревании реакционной смеси получается продукт с более низкой температурой плавления.

Аниlid *o*-хлорбензойной кислоты

К смеси 2 г анилина и 3,4 г чистой *o*-хлорбензойной кислоты, полученной из антраиловой кислоты диазотированием и последующим разложением диазосоединения [8], в растворе ксилола при легком кипении прибавлялся по каплям ксилольный раствор 3,8 г PCl_3 . Реакционная смесь нагревалась в течение 3 часов, а затем обрабатывалась обычным способом. Выход анилида составлял 80,3%, т. пл. 112° (чистый продукт плавится при 114°). При более продолжительном нагревании реакционной смеси выход продукта реакции увеличивается, но аниlid получается менее чистым (т. пл. 107°).

Выводы

1. Доказано, что метод ацилирования аминов ароматическими кислотами в присутствии треххлористого фосфора вполне пригоден не только для получения ариламидов оксикарбоновых кислот, но и других карбоновых кислот, в частности, бензойной, нитробензойной и хлорбензойной кислот.

2. Применение этого метода ацилирования в большинстве случаев упрощает способ получения ариламида, так как исключается стадия образования хлорангидрида кислоты.

3. Проведение реакции ацилирования с изомерными нитробензойными кислотами показывает, что введение нитрогруппы в молекулу бензойной кислоты в сильной степени повышает ее ацилирующую способность.

4. Метод ацилирования аминов в присутствии PCl_3 непригоден для аминобензойных кислот, которые в этих условиях сами ацилируются с образованием сложных неплавких продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В о р о ж д о в Н. Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. Госхимиздат, 569, 570, 1950.
2. В о л ь х и н А. Е. АКП, 3, 11, 1933.
3. Бельг. пат. 375883, Zbl., II, 1765, 1933.
4. Синтезы органических препаратов. Сборник под редакцией Гильмана, Адамса и др., Москва, I, 80, 1949.
5. В e i l s t e i n s. Handbuch der Organischen Chemie, Bd. XII 262, 266, 267, 268.
6. Р о д и о н о в В. М., Б о г о с л о в с к и й Б. М., Ф е д о р о в а А. М. Лабораторное руководство по химии промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 72, 26, 1948.
7. Б е р к е н г е й м А. М. Практикум по синтетическим лекарственным и душистым веществам и фотореактивам. Госуд. научно-технич. издательство химической литературы. М.-Л., 58, 1942.
8. L. V a n i n o. Präparative Chemie, II Band Stuttgart, 567, 566, 564, 1923.