

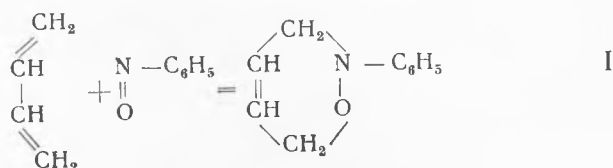
Ю. А. АРБУЗОВ и Н. Л. ФЕДЮКИНА

РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ БУТАДИЕНА-1,3 К ИЗОМЕРНЫМ НИТРОТОЛУОЛАМ.
ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПЕНТАДИЕНА-1,3 И ГЕКСАДИЕНА-2,4 К НИТРОЗОБЕНЗОЛУ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 III 1948)

В сообщении (1) было показано, что бутадиен-1,3 присоединяется к нитробензолу по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидро-ортоксаина I:

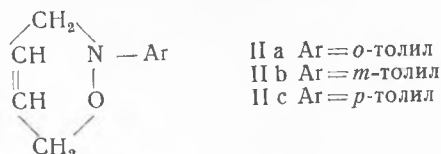


Следовало полагать, что реакция присоединения диеновых углеводородов к нитрозосоединениям с образованием производных 3,6-дигидро-ортоксаина должна иметь общий характер. Проведенное нами исследование подтвердило это предположение.

В настоящем сообщении описываются реакции присоединения бутадиена-1,3 к трем изомерным нитротолуолам, а также пентадиена-1,3 и гексадиена-2,4 к нитробензолу.

При взаимодействии бутадиена-1,3 с *o*-нитротолуолом образовался жидкий продукт присоединения IIа с т. кип. 92—92,5° при 1,5 мм.

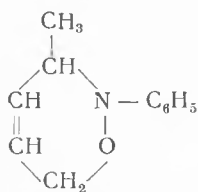
При реакции между бутадиеном-1,3 и *m*-нитротолуолом образовался также жидкий продукт присоединения IIб с т. кип. 99,5—100° при 1,5 мм.



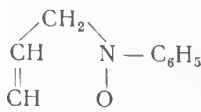
При действии бутадиена-1,3 на *p*-нитротолуол был получен кристаллический продукт присоединения IIс с т. пл. 46—47°.

При взаимодействии пентадиена-1,3 с нитробензолом образовался жидкий продукт присоединения IIIа или IIIб, имеющий т. кип. 94° при 2,5 мм.

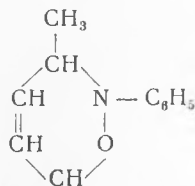
При реакции нитрозобензола с гексадиеном-2,4 получен также жидкий продукт присоединения IV с т. кип. 94° при 2 мм.



IIIa



IIIb



IV

Экспериментальная часть

Присоединение бутадиена-1,3 к *o*-нитрозотолуолу. 2-*o*-толил-3,6-дигидро-ортоксазин IIa.

Опыт 1. В стеклянную ампулу помещено 16,1 г (0,133 мол.) *o*-нитрозотолуола и 60 г бутадиена. Ампула запаяна и поставлена в баню с холодной водой (5—10°). Через сутки ампула была вскрыта и избыточный бутадиен испарялся. Продукт реакции фракционировался в вакууме.

Получено 16,7 г продукта присоединения (выход 71,7% теорин) со следующими константами: т. кип. 97—97,5° при 2,5 мм; $d_4^{20} = 1,0743$; $n_D^{20} = 1,5611$. $MR = 52,82$. Вычислено для $C_{11}H_{13}ON$ $d_4^{20} = 1,0743$; $n_D^{20} = 1,5611$. $MR = 52,82$. Вычислено для $C_{11}H_{13}ON$ $d_4^{20} = 1,0743$; $n_D^{20} = 1,5611$. Экзальтация 0,87.

2-*o*-толил-3,6-дигидро-ортоксазин представляет собой почти бесцветную довольно подвижную жидкость, при стоянии постепенно желтеющую.

Опыт 2. В колбу помещено 23,8 г (0,197 мол.) *o*-нитрозотолуола и 400 мл серного эфира. Колба поставлена в баню со льдом и введен бутадиен (32 г). Через сутки эфир отгонялся и остаток фракционировался в вакууме.

Получено 26,2 г 2-*o*-толил-3,6-дигидро-ортоксазина (выход 76,1%) с такими константами: т. кип. 92—92,5° при 1,5 мм; $d_4^{20} = 1,0739$; $n_D^{20} = 1,5609$. $MR = 52,82$. Вычислено для $C_{11}H_{13}ON$ $d_4^{20} = 1,0739$; $n_D^{20} = 1,5609$. Экзальтация 0,87.

4,485 мг вещества:	12,429 мг CO ₂ ;	2,992 мг H ₂ O
2,900 мг »	8,045 мг CO ₂ ;	2,000 мг H ₂ O
	Найдено %:	C 75,63, 75,71; H 7,46, 7,72
$C_{11}H_{13}ON$.	Вычислено %:	C 75,40; H 7,48
6,75 мг вещества:	0,485 мл азота (20°, 747 мм)	
6,82 мг »	0,490 мл азота (20°, 747 мм)	
	Найдено %:	N 8,22, 8,23
$C_{11}H_{13}ON$.	Вычислено %:	N 7,99

Присоединение бутадиена-1,3 к *m*-нитрозотолуолу. 2-*m*-толил-3,6-дигидро-ортоксазин IIb.

Опыт 1. В стеклянную ампулу помещалось 18,3 г (0,151 мол.) *m*-нитрозотолуола и 29 г бутадиена. Ампула запаивалась и помещалась в баню с холодной водой (0—5°). На другой день ампула вскры-

* При вычислениях молекулярных рефракций мы пользовались данными Эйзенло-ра (2) и величиной 2,48 для азота в гидросиламинах (3). Как установили недавно Клейншмидт и Копе (4), производные гидросиламина, в которых азот присоединен непосредственно к ароматическому ядру, показывают экзальтацию. По данным указанных авторов, экзальтация у ароматических гидросиламинов колеблется в пределах от 1,09 до 1,5.

алась и не вступивший в реакцию бутадиен испарялся. Остаток перегонялся с водяным паром. Перешедшее в дистиллат светложелтое масло извлекалось эфиром. Эфирный раствор высушивался безводным серноислым натром и эфир отгонялся. Остаток фракционировался в вакууме.

Получено 15,0 г продукта присоединения (выход 56,7% теории) с такими константами: т. кип. 115—116° при 5,5 мм; $d_4^{20} = 1,0715$; $n_D^{20} = 1,5659$. $MR = 53,33$. Вычислено для $C_{11}H_{13}ON$ $d_4^{20} = 1,0715$. Экзальтация 1,38.

2-*m*-толил-3,6-дигидро-ортоксазин — почти бесцветная довольно подвижная жидкость. При стоянии быстро желтеет и затем краснеет.

Опыт 2. В колбу помещено 19,8 г (0,163 мол.) *m*-нитрозотолуола и 450 мл серного эфира. Колба поставлена в баню со льдом и введен бутадиен (40 г). Через сутки эфир отгонялся и остаток фракционировался в вакууме. Получено 22,1 г 2-*m*-толил-3,6-дигидро-ортоксазина (выход 77,1% теории) со следующими константами: т. кип. 99,5—100° при 1,5 мм; $d_4^{20} = 1,0735$; $n_D^{20} = 1,5659$. $MR = 53,23$. Вычислено для $C_{11}H_{13}ON$ $d_4^{20} = 1,0735$. Экзальтация 1,28.

	6,632 мг вещества:	18,435 мг CO ₂ ;	4,410 мг H ₂ O	
	7,030 мг	»	19,471 мг CO ₂ ;	4,717 мг H ₂ O
		Найдено %:	C 75,86, 75,58; N 7,44, 7,51	
$C_{11}H_{13}ON$.	Вычислено %:	C 75,40;	N 7,48	
	13,481 мг вещества:	0,923 мл азота (22°, 755 мм)		
	10,355 мг	»	0,722 мл азота (21°, 749 мм)	
		Найдено %:	N 7,87, 7,98	
$C_{11}H_{13}ON$.	Вычислено %:	N 7,99		

Присоединение бутадиена-1,3 к *p*-нитрозотолуолу. 2-*p*-толил-3,6-дигидро-ортоксазин IIc.

Опыт 1. 12,1 г (0,1 мол.) *p*-нитрозотолуола и 21 г бутадиена запаяны в стеклянную ампулу. Ампула помещена в баню с холодной водой (5—10°). На другой день ампула была вскрыта и бутадиен испарен. Остаток закристаллизовался. Продукт присоединения перекристаллизован из циклогексана и затем дважды из этилового спирта.

Получено 10,0 г 2-*p*-толил-3,6-дигидро-ортоксазина в виде бесцветных игольчатых кристаллов с т. пл. 46—47° (выход 57,1% теории).

	4,015 мг вещества:	11,127 мг CO ₂ ;	2,668 мг H ₂ O	
	3,570 мг	»	9,884 мг CO ₂ ;	2,382 мг H ₂ O
		Найдено %:	C 75,58, 75,51; N 7,44, 7,47	
$C_{11}H_{13}ON$.	Вычислено %:	C 75,40;	N 7,48	
	3,591 мг вещества:	0,259 мл азота (22°, 747 мм)		
	7,863 мг	»	0,556 мл азота (20°, 741 мм)	
		Найдено %:	N 8,20, 8,18	
$C_{11}H_{13}ON$.	Вычислено %:	N 7,99		

Опыт 2. В колбу помещено 9,6 г (0,079 мол.) *p*-нитрозотолуола и 75 мл хлороформа. Колба поставлена в баню со льдом и введен бутадиен (11 г). На другой день хлороформ отгонялся и остаток перегонялся с водяным паром. Перешедший в дистиллат кристаллический продукт отфильтровывался на воронке Бюхнера, высушивался и перекристаллизовывался из метилового спирта.

Получено 11,3 г 2-*p*-толил-3,6-дигидро-ортоксазина в виде бесцветных игл; т. пл. 46—47° (выход 81,4% теории).

Присоединение пентадиена-1,3 к нитрозобензолу. 2-фенил-3 (или 6)-метил-3,6-дигидро-ортоксазин IIIa или IIIb. В колбу помещено 32,1 г (0,3 мол.) нитрозобензола и 300 мл серного эфира. Колба поставлена в баню со льдом и добавлено 12,5 г (0,33 мол.) пентадиена-1,3. Через сутки эфир был отогнан и остаток перегнан с водяным паром. Перешедшее в дистиллат светложелтое

масло извлечено эфиром. Эфирный раствор высушен безводным сернокислым натром и эфир отогнан. Остаток фракционировался в вакууме.

Получено 20,0 г продукта присоединения (выход 38,1% теории) с такими константами: т. кип. 94° при 2,5 мм; $d_4^{21} = 1,065$; $n_D^{20} = 1,5589$. $MR = 53,07$. Вычислено для $C_{11}H_{13}ON$ $4| = 51,95$. Экзальтация 1,12.

Продукт присоединения представляет собой почти бесцветную жидкость. При стоянии желтеет.

7,041 мг вещества: 19,502 мг CO_2 ; 4,750 мг H_2O
 5,100 мг » : 14,193 мг CO_2 ; 3,420 мг H_2O
 Найдено %: С 75,59, 75,94; Н 7,55, 7,50
 $C_{11}H_{13}ON$. Вычислено %: С 75,40; Н 7,48
 4,15 мг вещества: 0,312 мл азота (23°, 739 мм)
 3,79 мг » : 0,279 мл азота (22°, 739 мм)
 Найдено %: N 8,43, 8,27
 $C_{11}H_{13}ON$. Вычислено %: N 7,99

Присоединение гексадиена-2,4 к нитрозобензолу. 2-фенил-3,6-диметил-3,6-дигидро-ортоксазин IV. В колбу помещено 21,4 г (0,2 мол.) нитрозобензола и 250 мл серного эфира. Колба поставлена в баню со льдом и добавлено 18,8 г (0,23 мол.) гексадиена-2,4. На другой день эфир был отогнан и остаток перегнан с водяным паром. Перешедшее в дистиллат желтое масло извлекалось эфиром, эфирный раствор высушивался сернокислым натром и эфир отгонялся. Остаток фракционировался в вакууме.

Получено 10,8 г продукта присоединения (выход 30,9% теории), имевшего такие константы: т. кип. 94° при 2 мм; $d_4^{20} = 1,0352$; $n_D^{20} = 1,5460$. $MR = 57,87$. Вычислено для $C_{12}H_{15}ON$ $4| = 56,57$. Экзальтация 1,30.

Продукт присоединения — почти бесцветная довольно подвижная жидкость. При хранении желтеет и затем краснеет.

5,600 мг вещества: 15,633 мг CO_2 ; 3,940 мг H_2O
 5,205 мг » : 14,604 мг CO_2 ; 3,640 мг H_2O
 Найдено %: С 76,41, 76,55; Н 7,87, 7,82
 $C_{12}H_{15}ON$. Вычислено %: С 76,15; Н 7,99
 3,45 мг вещества: 0,232 мл азота (22°, 742 мм)
 5,21 мг » : 0,350 мл азота (22°, 738 мм)
 Найдено %: N 7,42, 7,55
 $C_{12}H_{15}ON$. Вычислено %: N 7,40

Поступило
 27 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Арбузов, ДАН, **60**, № 6 (1948). ² F. Eisenlohr, Z. phys. Chem., **75**, 605 (1911). ³ J. W. Brühl, Ber., **26**, 2508 (1898). ⁴ R. F. Kleinschmidt and A. C. Core, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1929 (1944).