

Ю. А. АРБУЗОВ

**РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С НИТРОСОСОЕДИНЕНИЯМИ
ПРИСОЕДИНЕНИЕ БУТАДИЕНА-1,3 К НИТРОЗОБЕНЗОЛУ**

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

Известно, что нитрозосоединения ароматического ряда, являющиеся весьма реакционноспособными соединениями, способны вступать в реакции с некоторыми непредельными и ароматическими углеводородами. Однако имеющиеся в литературе данные о реакциях ароматических нитрозосоединений с углеводородами крайне ограничены и зачастую противоречивы. Реакции нитрозосоединений жирного ряда с углеводородами совершенно не исследовались. Между тем, изучение реакций нитрозосоединений с углеводородами различных классов несомненно представляет большой интерес.

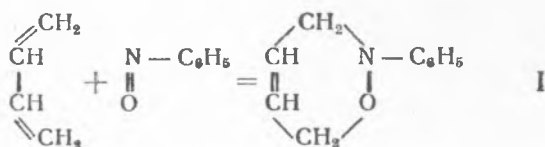
В 1945 г. А. Н. Несмеяновым и В. И. Хрулевой было найдено, что при взаимодействии нитрозобензола с бутадиеном -1,3 при комнатной или несколько повышенной температуре образуется с хорошим выходом бесцветное кристаллическое вещество с т. пл. 49,5—50°. Из результатов элементарного анализа полученного вещества следовало, что оно может иметь брутто-формулу $C_{10}H_9ON$ или $C_{10}H_{11}ON$.

Проведенное мною исследование показало, что взаимодействие бутадиена-1,3 с нитрозобензолом гладко протекает на холоду в присутствии растворителя (этилового спирта, серного эфира, хлороформа). В этих условиях выход кристаллического продукта реакции, имеющего т. пл. 50—51°, составляет около 90% от теории. Элементарный анализ этого вещества отвечает брутто-формуле $C_{10}H_{11}ON$. Таким образом, реакция состоит в присоединении 1 молекулы бутадиена к 1 молекуле нитрозобензола.

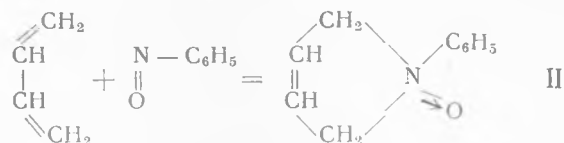
Продукт присоединения хорошо растворяется при нагревании в петролейном эфире, циклогексане, метиловом спирте, этиловом спирте; хуже растворим в серном эфире, бензоле. Не растворим в воде. Перегоняется без разложения в вакууме и с водяным паром.

На основании теоретических соображений можно было предположить две схемы присоединения бутадиена-1,3 к нитрозобензолу.

Если присоединение протекает по схеме диенового синтеза, то продукт реакции должен иметь формулу строения I (2-фенил-3,6-дигидро-ортоксазин):



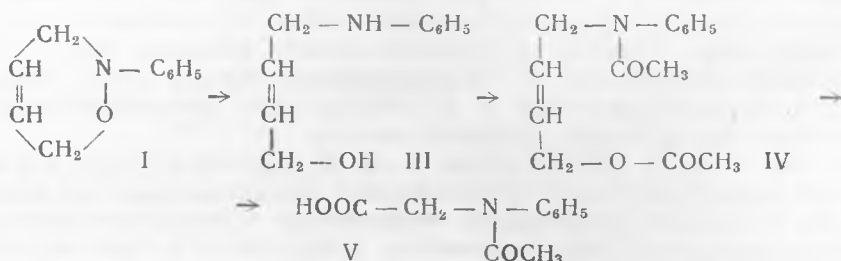
Если бутадиен присоединяется в положении 1,4 к атому азота нитробензола, то должна получиться N-окись-N-фенил- Δ^3 -пирролина II:



По аналогичной схеме, как известно, реагирует с диеновыми углеводородами двуокись серы.

Физические свойства продукта присоединения бутадиена к нитробензолу (нерастворимость в воде, растворимость в углеводородах, летучесть с парами воды и т. д.) совершенно не согласуются с формулой строения II. Таким образом, оставалось предположить, что продукт присоединения представляет собой 2-фенил-3,6-дигидро-ортоксазин I. Изучение строения продукта присоединения подтвердило это предположение.

Формула строения I для продукта присоединения бутадиена к нитробензолу была установлена следующим путем. При восстановлении продукта присоединения цинком и уксусной кислотой был получен 4-фениламинобутен-2-ол-1 III, который действием уксусного ангидрида превращался в диацетильное производное IV. При окислении последнего перманганатом калия был получен N-ацетил-N-фенилглицин V.



Когда это исследование уже заканчивалось, была опубликована работа Вихтерле (1), в которой изучалась реакция бутадиена с нитробензолом. Однако автор на основании результатов исследования продукта присоединения бутадиена к нитробензолу пришел к ошибочному заключению, что это вещество представляет собой N-фенил-3,4-оксидопирролидин.

Экспериментальная часть

Присоединение бутадиена-1,3 к нитробензолу. 2-фенил-3,6-дигидро-ортоксазин I. Опыт 1. В стеклянную ампулу помещено 10,7 г (0,1 мол.) нитробензола и 10,7 г бутадиена. Ампула запаяна и поставлена в баню с холодной водой (5—10°). Через сутки ампула была вскрыта, и не вступивший в реакцию бутадиен испарен. Продукт реакции перекристаллизован из петролейного эфира и затем дважды из этилового спирта. Получено 9,0 г бесцветного мелкокристаллического вещества с т. пл. 50—51°. Выход 60,9% теории.

4,685 мг вещества:	12,825 мг CO ₂ ;	2,803 мг H ₂ O.
3,922 мг	«	10,776 мг CO ₂ ;
		2,325 мг H ₂ O.
	Найдено %:	C 74,66, 74,93; N 6,69, 6,48.
C ₁₀ H ₁₁ ON.	Вычислено %:	C 74,50; N 6,88.
4,558 мг вещества:	0,354 мл азота (23°, 740 мм).	
4,758 мг	«	0,367 мл азота (20°, 743 мм).
	Найдено %:	N 8,72, 8,78.
C ₁₀ H ₁₁ ON.	Вычислено %:	N 8,69.

Опыт 2. В стеклянную ампулу помещено 10,7 г (0,1 мол.) нитрозобензола и 21,4 г бутадиена. Ампула запаяна и поставлена на неделю в баню со льдом. Затем ампула была вскрыта, и избыточный бутадиеен испарялся. Продукт реакции перегонялся с водяным паром. Перешедшее в дистиллат кристаллическое вещество отфильтровано на воронке Бюхнера и высушено. Получено 14,8 г продукта присоединения, окрашенного в желтоватый цвет. Выход 91,2% теории. После однократной перекристаллизации из этилового спирта получен бесцветный продукт, имеющий т. пл. 50—51°.

Опыт 3. В колбу помещено 26,8 г (0,25 мол.) нитрозобензола и 250 мл этилового спирта. Колба поставлена в баню со льдом и введено 28 г бутадиена. На другой день спирт был отогнан, и остаток перегонялся в вакууме. Получено 36,4 г продукта присоединения с т. кип. 107—108° при 3,5 мм. Выход 90,2% теории. Вещество окрашено в желтоватый цвет. После одной перекристаллизации из этилового спирта получен чистый продукт с т. пл. 50—51°.

Восстановление 2-фенил-3,6-дигидро-ортоксазина. 4-фениламинобутен-2-ол-1 II. В склянку емкостью 450 мл помещен раствор 16,1 г (0,1 мол.) 2-фенил-3,6-дигидро-ортоксазина в 200 мл ледяной уксусной кислоты. Внесено 200 г цинковой пыли. Склянка заперта пробкой и встряхивалась в течение 10 мин. Затем внесено еще 20 г цинковой пыли, и склянка встряхивалась в течение следующих 10 мин. Реакционная смесь разбавлена 200 мл воды и добавлено 200 г твердого едкого натра. Полученный щелочной раствор был подвергнут перегонке с водяным паром для удаления веществ летучих с водяным паром. Собрано около 50 мл дистиллата. Оставшийся в перегонной колбе щелочной раствор отфильтрован в горячем состоянии от цинка. Фильтрат охлаждался и экстрагировался бензолом. Бензольный раствор промывался водой, бензол отгонялся, и остаток фракционировался в вакууме.

Получено 13,3 г 4-фениламинобутен-2-ола-1 (выход 81,5% теории) со следующими константами: т. кип. 151—152° при 2 мм; $d_4^{20}=1,0816$; $n_D^{20}=1,5867$. $MR=50,69$. Вычислено для $C_{10}H_{13}ON_4$ 49,44. Экзальтация 1,25,

4-фениламинобутен-2-ол-1 представляет собой бесцветную густую жидкость со слабым запахом.

6,560 мг вещества:	17,682 мг CO ₂ ;	4,800 мг H ₂ O.
8,510 мг « :	22,907 мг CO ₂ ;	6,182 мг H ₂ O.
Найдено %:	C 73,56, 73,46;	H 8,19, 8,13.
C ₁₀ H ₁₃ ON. Вычислено %:	C 73,59,	H 8,03.
16,204 мг вещества:	10,40 мл 0,01 N H ₂ SO ₄ .	
18,193 мг « :	11,48 мл 0,01 N H ₂ SO ₄ .	
Найдено %:	N 8,98, 8,83.	
C ₁₀ H ₁₃ ON. Вычислено %:	N 8,58.	

Ацетилирование 4-фениламинобутен-2-ола-1. Ди-ацетильное производное IV. В колбу помещался раствор 16,3 г (0,1 мол.) 4-фениламинобутен-2-ола-1 в 60 мл уксусного ангидрида. Колба снабжалась обратным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 час. Затем уксусная кислота и избыточный уксусный ангидрид отгонялись в вакууме, а остаток фракционировался.

Получено 23,2 г диацетильного производного (выход 93,9% теории) с такими константами: т. кип. 160—161° при 1 мм; $d_4^{20}=1,1053$; $n_D^{20}=1,5271$. $MR=68,79$. Вычислено для $C_{14}H_{17}O_3N_4$ 68,27.

Диацетильное производное представляет собой бесцветную густую жидкость с очень слабым запахом.

6,955 мг вещества: 17,280 мг CO₂; 4,310 мг H₂O.
 6,720 мг « : 16,700 мг CO₂; 4,120 мг H₂O.
 Найдено %: С 67,80, 67,82; Н 6,93, 6,86.
 C₁₄H₁₇O₃N. Вычислено %: С 68,00; Н 6, 3.
 15,601 мг вещества: 6,73 мл 0,01 N H₂SO₄.
 17,100 мг « : 7,45 мл 0,01 N H₂SO₄.
 Найдено %: N 6,04, 6,10.
 C₁₄H₁₇O₃N. Вычислено %: N 5,66.

Окисление диацетильного производного IV в N-ацетил-N-фенилглицин V. В колбу помещен раствор 2,47 г (0,01 моль диацетильного производного в 100 мл ацетона. Затем из делительной воронки добавлен в течение 1¹/₂ час. раствор 4,7 г (0,03 моль) перманганата калия в 350 мл ацетона. На другой день осадок отфильтровывался, промывался на фильтре ацетоном и экстрагировался 50 мл воды. Водный экстракт извлекался хлороформом, и затем добавлялась разбавленная соляная кислота до кислой реакции на конго. Осадок отфильтровывался, промывался на фильтре холодной водой и сушился. Получено 1,20 г N-ацетил-N-фенилглицина с т. пл. 191—193°. Выход 62,2% теории. После перекристаллизации из горячей воды кислота имела т. пл. 194—195°. Смешанная проба с N-ацетил-N-фенилглицином (т. пл. 193—195°), приготовленным по методу Бишоффа и Хаусдорфера⁽²⁾, расплавилась при 193,5—195°.

Выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Несмеянову за рекомендацию изучения реакций нитрозосоединений с непредельными углеводородами, а также за постоянное внимание к работе.

Институт органической химии
 Академии Наук СССР

Поступило
 27 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ O. Wichterle, Collect. Trav. Chim. Tchecosl., 12, 292 (1947). ² C. A. Bischoff и A. Hausdörfer, Ber., 25, 2270 (1892).