

Ю. А. АРБУЗОВ

**РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ**

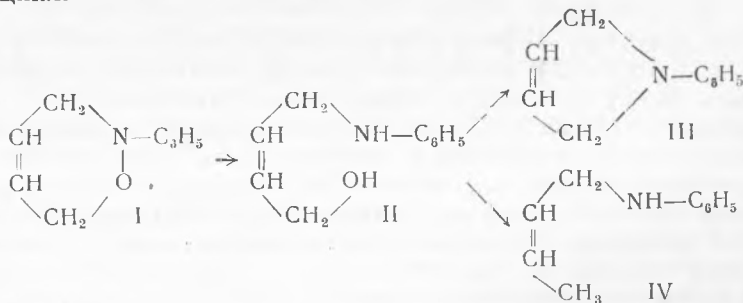
ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-ФЕНИЛ-3,6-ДИГИДРООРТОКСАЗИНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 VI 1948)

В сообщении (1) было показано, что бутадиен-1,3 присоединяется к нитрозобензолу по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина. В настоящем сообщении приводятся результаты опытов восстановления 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина.

Ранее было найдено, что при восстановлении 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина I цинком и уксусной кислотой образуется 4-фениламинобутен-2-ола-1 II*. Оказалось, что если провести восстановление 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина цинком и уксусной кислотой и затем нагреть реакционную смесь в течение нескольких часов, то основным продуктом реакции является кристаллический третичный амин с т. пл. 101—102°. Элементарный анализ амина отвечал брутто-формуле C₁₀H₁₁N. Тот же амин был получен при нагревании 4-фениламинобутен-2-ола-1 с раствором хлористого цинка в уксусной кислоте.

Было предположено, что третичный амин с т. пл. 101—102° представляет собой 2-фенил-Δ³-пирролин III, образующийся путем отщепления воды от 4-фениламинобутен-2-ола-1 II. Это предположение было подтверждено. При каталитическом восстановлении амина образовался ожидаемый 1-фенилпирролидин, который был идентифицирован в виде пикрата. Таким образом, указанными реакциями удалось осуществить превращение дигидроортоксазинового цикла в пирролиновый цикл.



* В статье, напечатанной в ДАН, 60, № 6 (1948), при описании получения 4-фениламинобутен-2-ола-1 на стр. 995, строка 20 напечатано „200 г цинковой пыли“, следует читать 20 г и на строке 26 „50 мл дестиллата“, следует читать 500 мл.

Иные результаты были получены при восстановлении 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина I натрием и спиртом. Продуктом реакции был вторичный амин (т. кип. 89—90° при 3 мм), имеющий брутто-формулу $C_{10}H_{13}N$. Амин был охарактеризован бензоильным производным (т. пл. 90—91°) и ацетильным производным (т. кип. 108—109° при 2 мм).

Было установлено, что этот амин представляет собой кротиланилин IV. При каталитическом восстановлении амина был получен *n*-бутиланилин, идентифицированный в виде бензоильного производного. При окислении ацетильного производного амина перманганатом калия образовался *N*-ацетил-*N*-фенилглицин. При восстановлении натрием и спиртом 4-фениламинобутен-2-ола-1 II также был получен кротиланилин IV.

Из приведенных данных следует, что при восстановлении 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина натрием и спиртом образуется 4-фениламинобутен-2-ол-1, который далее восстанавливается до кротиланилина.

Экспериментальная часть

Превращение 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина в 1-фенил- Δ^3 -пирролин.

Опыт 1. В колбу помещался раствор 8,06 г (0,05 мол.) 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина в 90 мл ледяной уксусной кислоты. Вносилось 25 г цинковой пыли, колба запырялась пробкой и встряхивалась в течение 15 мин. Затем колба снабжалась обратным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 7 час. Реакционная смесь охлаждалась, разбавлялась 250 мл воды и добавлялся поташ до щелочной реакции. 1-фенил- Δ^3 -пирролин отгонялся с паром. Получено 3,3 г 1-фенил- Δ^3 -пирролина. Выход 45,5% теории. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 101—102°.

Найдено %: С 82,69, 82,71; Н 7,58, 7,55; N 9,56, 9,69
 $C_{10}H_{11}N$. Вычислено %: С 82,71; Н 7,64; N 9,65

Опыт 2. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещался раствор 16,1 г (0,1 мол.) 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Вносилось 25 г цинковой пыли и колба встряхивалась. Происходило разогревание, доходящее до бурного кипения реакционной смеси, продолжающегося в течение нескольких минут. Затем реакционная смесь кипятилась в течение 4 час. Колба охлаждалась, реакционная смесь разбавлялась 100 мл воды и добавлялся 40% раствор едкого натра до щелочной реакции. 1-Фенил- Δ^3 -пирролин отгонялся с паром. Получено 11,2 г 1-фенил- Δ^3 -пирролина. Выход 77,2% теории. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 101—102°.

Превращение 4-фениламинобутен-2-ола-1 в 1-фенил- Δ^3 -пирролин. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещались 16,3 г (0,1 мол.) 4-фениламинобутен-2-ола-1 и раствор 10 г безводного хлористого цинка в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционная смесь кипятилась в течение 4 час. Затем колба охлаждалась, добавлялось 100 мл воды и 100 г едкого натра и 1-фенил- Δ^3 -пирролин отгонялся с паром. Получено 10,6 г 1-фенил- Δ^3 -пирролина. Выход 73,1% теории. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 100,5—101,5°.

Каталитическое восстановление 1-фенил- Δ^3 -пирролина. 7,25 г (0,05 мол.) 1-фенил- Δ^3 -пирролина растворялись в 120 мл циклогексана и восстанавливались в присутствии 1 г платинированного угля (10% Pt). Восстановление закончилось через 4 часа. Поглощено 1330 мл водорода (0°, 760 мм). Получено 6 г 1-фенилпир-

ролидина с такими константами: т. кип. 102—103° при 5 мм; $d_4^{20} = 1,0157$; $n_D^{20} = 1,5827$. $MR = 48,42$; вычислено 46,52. $EMR = 1,90$.

Найдено %: С 81,68, 81,43; Н 8,67, 8,78; N 9,56, 9,47
C₁₀H₁₃N. Вычислено %: С 81,59 Н 8,90; N 9,51

Пикрат 1-фенилпирролидина. Эфирный раствор 2,3 г (0,01 мол.) пикриновой кислоты смешивался с эфирным раствором 1,5 г (0,01 мол.) 1-фенилпирролидина. Выпавший пикрат отфильтровывался, промывался эфиром и перекристаллизовывался из этилового спирта. Т. пл. пикрата 117—118°.

1-Фенилпирролидин, полученный из анилина и 1,4-дибромбутана, обладал такими константами: т. кип. 103—103,5° при 5 мм; $d_4^{20} = 1,0162$; $n_D^{20} = 1,5829$. $MR = 48,40$; вычислено 46,52. $EMR = 1,88$. Приготовленный из этого препарата пикрат имел т. пл. 117—118°. Смешанная проба с пикратом 1-фенилпирролидина, полученного из 1-фенил- Δ^3 -пирролина, расплавилась при той же температуре.

Восстановление 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина в кротиланилин. В колбу на 3 л, соединенную через форштосс с обратным холодильником, помещался раствор 32,2 г (0,2 мол.) 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина в 650 мл абсолютного этилового спирта. Раствор нагревался до кипения и вносилось в течение 10 мин. 50 г натрия. Затем колба нагревалась до полного растворения натрия. Реакционная смесь охлаждалась и добавлялась разбавленная соляная кислота до кислой реакции на конго. Спирт отгонялся с паром. Добавлялся поташ до щелочной реакции. При перегонке с паром в дистиллат переходило светложелтое масло. Масло отделялось, а водный слой экстрагировался эфиром. Масло соединялось с эфирным экстрактом и раствор высушивался безводным сернокислым натрием. Эфир отгонялся, а остаток фракционировался. Получено 19,9 г кротиланилина (выход 67,7% теории) с такими константами: т. кип. 89—90° при 3 мм; $d_4^{20} = 0,9613$; $n_D^{20} = 1,5587$. $MR = 49,42$; вычислено 47,91. $EMR = 1,51$.

Найдено %: С 81,42, 81,43; Н 8,86, 8,84; N 9,66, 9,76
C₁₀H₁₃N. Вычислено %: С 81,59; Н 8,90; N 9,51

Восстановление 4-фениламинобутен-2-ола-1 в кротиланилин. В колбу на 2 л, соединенную через форштосс с обратным холодильником, помещался раствор 16,3 г (0,1 мол.) 4-фениламинобутен-2-ола-1 в 350 мл абсолютного этилового спирта. Раствор нагревался до кипения и в течение 8 мин. вносилось 25 г натрия. После этого колба нагревалась до растворения натрия, затем охлаждалась и добавлялась разбавленная соляная кислота до кислой реакции на конго. Спирт отгонялся с паром, остаток подщелачивался и кротиланилин перегонялся с паром. Получено 9,9 г кротиланилина (выход 67,3% теории) со следующими константами: т. кип. 87—88° при 2 мм; $d_4^{20} = 0,9611$; $n_D^{20} = 1,5586$. $MR = 49,42$; вычислено 47,91. $EMR = 1,51$.

Бензоильное производное кротиланилина. В цилиндр с пришлифованной пробкой помещалось 5,9 г (0,04 мол.) кротиланилина и 40 г 10% раствора едкого натра. Затем в течение 20 мин. вносилось в 5 приемов 8,4 г (0,06 мол.) хлористого бензоила. После добавления каждой порции хлористого бензоила цилиндр энергично встряхивался. Продукт бензоилирования отфильтровывался, промывался водой и высушивался. Получено 9,6 г бензоильного производного кротиланилина. Выход 95,3% теории. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 90—91°.

Найдено %: С 81,14, 81,17; Н 6,79, 6,89; N 5,28, 5,30
C₁₇H₁₇ON. Вычислено %: С 81,24; Н 6,82; N 5,57

Ацетильное производное кротиланилина. В колбу, снабженную механической мешалкой, помещалось 14,7 г (0,1 мол.) кротиланилина и 50 мл воды. Мешалка включалась и к эмульсии амина в воде прибавлялось 11,2 г (0,11 мол.) уксусного ангидрида. Перемешивание продолжалось в течение 30 мин. Затем добавлялся эфир и верхний слой отделялся. Водный слой обрабатывался содой до щелочной реакции и экстрагировался эфиром. Эфирные растворы соединялись, раствор промывался 5% раствором соды, затем водой и высушивался плавленным поташом. Эфир отгонялся и остаток фракционировался. Получено 14,1 г (выход 74,6% теории) ацетильного производного кротиланилина с такими константами: т. кип. 108—109° при 2 мм; $d_4^{20} = 1,0137$; $n_D^{20} = 1,5324$. $MR = 57,87$; вычислено 57,50.

Найдено %: С 75,74, 75,99; Н 7,99, 8,09; N 7,55, 7,54

C₁₂H₁₅ON. Вычислено %: С 76,16; Н 7,98; N 7,40

При окислении ацетильного производного кротиланилина перманганатом калия в ацетоне был получен N-ацетил-N-фенилглицин с т. пл. 193,5—195°. Смешанная проба с N-ацетил-N-фенилглицином (т. пл. 193—195°), полученным ацетилизацией N-фенилглицина, расплавилась при 193,5—195°.

Каталитическое восстановление кротиланилина. 7,36 г (0,05 мол.) кротиланилина растворялись в 70 мл циклогексана и восстанавливались в присутствии 1 г платинированного угля (10% Pt). В течение 1 часа поглотилось 1500 мл водорода (0°,760 мм). Получено 6 г *n*-бутиланилина со следующими константами: т. кип. 97—98° при 5 мм; $d_4^{20} = 0,9338$; $n_D^{20} = 1,5361$. $MR = 49,83$; вычислено 48,38. $EMR = 1,45$.

Найдено %: С 80,45, 80,69; Н 10,05, 10,04; N 9,10, 9,33

C₁₀H₁₅N. Вычислено %: С 80,50; Н 10,12; N 9,38

При бензоилировании *n*-бутиланилина хлористым бензоилом в присутствии 10% раствора едкого натра было получено бензоильное производное *n*-бутиланилина, которое после перекристаллизации из петролейного эфира имело т. пл. 52,5—53,5°.

n-Бутиланилин, полученный из анилина и бромистого *n*-бутила, имел такие константы: т. кип. 97—97,5° при 5 мм; $d_4^{20} = 0,9325$; $n_D^{20} = 1,5350$. $MR = 49,81$; вычислено 48,38. $EMR = 1,43$. Приготовленное из этого препарата бензоильное производное имело т. пл. 53—54°. Смешанная проба с бензоильным производным *n*-бутиланилина, полученного из кротиланилина, расплавилась при 52,5—53,5°.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
22 VI 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. А. Арбузов, ДАН, 60, № 6 (1948).