

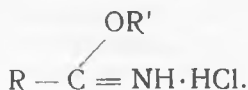
К. С. ТОПЧИЕВ и М. Л. КИРМАЛОВА

АЗОТ-УГЛЕРОДНАЯ СВЯЗЬ

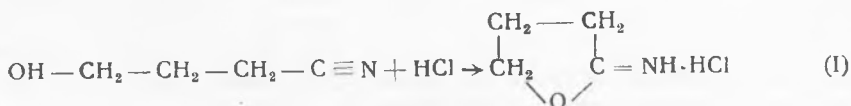
ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА НА γ -ТРИМЕТИЛЕНЦИАНГИДРИН

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 23 VIII 1948)

Взаимодействие алкоholes с соединениями, содержащими циан-группу, приводит, в присутствии сухого галоидоводорода, к образованию, по Пиннеру (1), галоидоводородных солей иминоэфиров

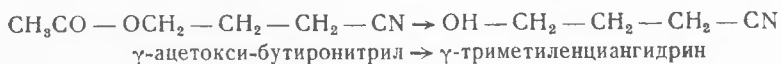
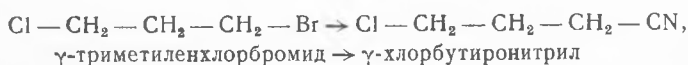


Казалось возможным исследовать эту схему для образования гетероциклических систем, в том числе кислородных, в случае внутримолекулярного взаимодействия исходной компоненты, несущей в γ - и δ -положениях алифатической цепи окси- и циангруппы. Например, образование хлоргидрата α -иминотетрагидрофурана из бифункционального γ -триметиленциангидрина в присутствии сухого HCl:



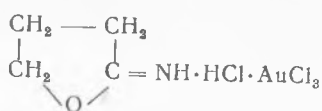
не противоречило бы вышеприведенной схеме реакции Пиннера и явилось бы лишь новым примером внутримолекулярного типа образования соединений, в некоторой степени сходным с образованием внутрених сложных эфиров — β -, γ - и δ -лактонов, лактамов и т. п.

При экспериментальной проверке оказалось, что γ -триметиленциангидрин, полученный по следующему ряду реакций:



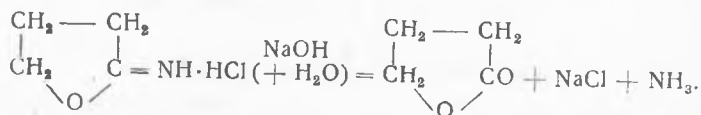
действительно вступает в сухом эфире в энергичное взаимодействие с газообразным HCl с выделением тепла и образованием, с количественным выходом, белого кристаллического продукта с т. пл. 95°.

Цифры анализа этого продукта, приведенные в экспериментальной части, отвечают вышеприведенной формуле хлоридрата α -иминотетрагидрофурана. Приготовленная из него золотая соль



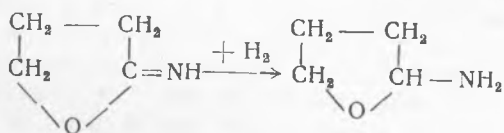
дает точное содержание золота, отвечающее приведенной формуле.

Наконец, щелочное омыление полученного соединения ведет, с интенсивным выделением аммиака, к образованию бутиролактона:



Бутиролактон, полученный при этом, был идентифицирован по температуре кипения $81^\circ/12$ мм, коэффициенту преломления $n_D^{18} = 1,4368$ и удельному весу.

Таким образом, на основании предположенного хода реакции и приведенных экспериментальных данных, можно было считать вероятным, что полученный продукт имеет строение внутреннего иминоэфира (I). Однако новый экспериментальный материал, полученный в опытах каталитического присоединения водорода к связи $-\text{C}=\text{NH}-$ полученного продукта, в надежде образования не описанного до настоящего времени α -аминотетрагидрофурана



не дает полной уверенности в правильности предположения о циклическом строении (I).

Хлоридрат (I) не присоединяет водорода; однако гидрирование можно провести, если в абсолютно-спиртовом растворе удалить этилатом натрия хлористый водород.

На основании ряда признаков (кипение, преломление, отношение к некоторым растворителям и пр.) можно высказать уверенность, что соединение, полученное при каталитическом гидрировании нашего продукта (I), является α -амино- δ -оксибутаном:



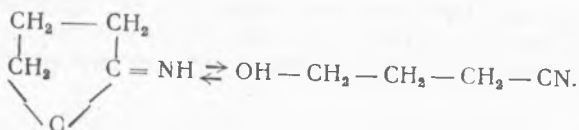
Кроме того, при действии этилата натрия, соды и пр. на соль (I) образуется жидкий продукт, обладающий константами γ -триметиленциангидрина. Однако, в отличие от (I), γ -триметиленциангидрин не образует в нормальных условиях соли с хлорным золотом. Если объяснить эту неясность неспособностью γ -триметиленциангидрина к солеобразованию в водных средах*, то следует либо предположить

* Однако образование хлораурата из продукта (I) происходит также в водной среде, что может быть объяснено тем, что скорость гидролиза готовой соли меньше скорости образования аурата.

образование при действии сухого HCl на эфирный раствор γ -триметиленциангидрина иона нитрилия открытого строения:



либо допустить возможность существования циклической соли (I) как закрепленной солеобразованием закрытой формы, равновесной в свободном состоянии таутомерной цикло-цепной системы:



Исследование строения продукта (I) продолжается

Экспериментальные данные

γ -ацетокси-бутиронитрил—из γ -хлорцианпропана с ацетатом калия в ледяной уксусной кислоте. Т. кип. 128—132°/29 мм, $n_D^{18} = 1,427$, $d_{20}^4 = 1,048$.

γ -триметиленциангидрин (2) — из γ -ацетокси-бутиронитрила с спиртовым раствором едкого натра на холоду. Т. кип. 130—132°/28 мм, $n_D^{18} = 1,437$.

γ -триметиленциангидрин с HCl—3 г γ -триметиленциангидрина в абсолютном эфире насыщались сухим газообразным хлористым водородом до привеса 1 моль на 1 моль с 50% избытком.

Образовавшийся белый кристаллический продукт был отсосан, многократно промыт абсолютным эфиром и освобожден от следов HCl продолжительной сушкой в вакуум-эксикаторе над KOH. Т. пл. 95°; продукт легко растворим в воде и спирте, нерастворим в бензоле. Вещество притягивает влагу и быстро расплывается на воздухе.

[4,092 мг вещества: 0,388 мл N_2 (20°, 751 мм)]

4,273 мг вещества: 0,408 мл N_2 (20°, 751 мм)

Найдено %: N 11,03, $\frac{11,05}{2}$

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCl}$. Вычислено %: N 11,52

Образование золотой соли (I). Сухой продукт (I) растворен в небольшом количестве водной концентрированной соляной кислоты и к нему добавлен подкисленный водный раствор хлорного золота; тотчас образуется желтый кристаллический аурат.

0,1298 г вещества: 0,0606 г золота

{Найдено %: Au 46,61

$\text{C}_4\text{H}_8\text{ONCl}_4\text{Au}$. Вычислено %: Au 46,35

Щелочной гидролиз (I). 2,8 г вещества нагревались $\frac{1}{2}$ час. с 10 см³ 30% раствора едкого натра в колбе с обратным холодильником при кипении—интенсивное выделение аммиака. Охлажденная и подкисленная жидкость экстрагировалась смесью эфира и хлороформа и после обычных операций сушки и т. д. образовавшийся бутиролактон был перегнан при 81°/12 мм; $n_D^{18} = 1,4368$.

Каталитическое гидрирование (I). Продукт (I) в виде хлористоводородной соли в абсолютном спирте с Ra—Ni-катализатором не поглощает водорода при температурах от 20 до 70°. Абсолютно-спиртовой раствор соли (I) обработан рассчитанным количеством этилата натрия и полученное в спирте основание (I) подвергалось

в тех же условиях каталитическому гидрированию. При этом около 60° начиналось поглощение водорода, причем оно гладко продолжалось до конца и после присоединения 1 моля водорода.

α -амино- δ -окси-бутан (II). Спиртовый раствор после опыта каталитического гидрирования основания (I) был отфильтрован от катализатора и поваренной соли, подкислен HCl, и спирт отогнан. К остатку добавлена вода, и нейтральные продукты извлечены эфиром. Жидкость подщелачивалась концентр. NaOH, и всплывший слой экстрагировался эфиром; так как слой не смешивался с эфиром, экстрагирование продолжалось хлороформом; после сушки и отгона растворителей, остаток перегнался при 202°. Жидкость нерастворима в эфире, $n_D^{18} = 1,4642$.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
23 VIII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. Pinnet, Ber., 23, 2917 (1890). ² L. Henry, Zbl., 1, 984 (1898); Bull. Acad. Roy. Belgique, (3) 35, 173 (1897).