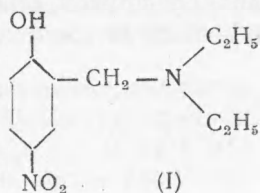


К. С. ТОПЧИЕВ и В. И. СТАВРОВСКАЯ

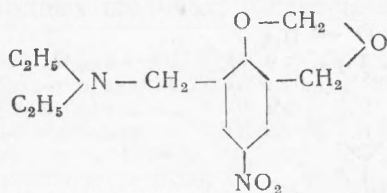
СТРОЕНИЕ «2-ОКСИ-5-НИТРО-БЕНЗИЛДИЭТИЛАМИНА»
ЭЙНГОРНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 22 IX 1949)

А. Einhorn, E. Bischoff и В. Szelinski ⁽¹⁾ описали полученное ими как продукт взаимодействия диэтиламина с 2-окси-5-нитро-бензилхлоридом вещество с т. пл. 68° и придали ему строение 2-окси-5-нитро-бензилдиэтиламина:



Нами установлено, что этот продукт Einhorn'a с т. пл. 68° не имеет строения, приписываемого ему Einhorn'ом, и является на самом деле 3-диэтиламинометил-5-нитро-салигенин-метиленовым эфиром:



Это установлено на основании следующих данных:

1. 2-окси-5-нитро-бензилдиэтиламин, полученный нами двумя различными методами: а) реакцией Манниха между *m*-нитрофенолом, формальдегидом и диэтиламином и б) обменом галоида на диэтиламиногруппу в 2-окси-5-нитро-бензилхлориде ⁽²⁾, плавится в обоих случаях при 87° и показывает резкое отличие в ряде свойств от продукта Einhorn'a. Это видно из данных, приводимых в табл. 1.

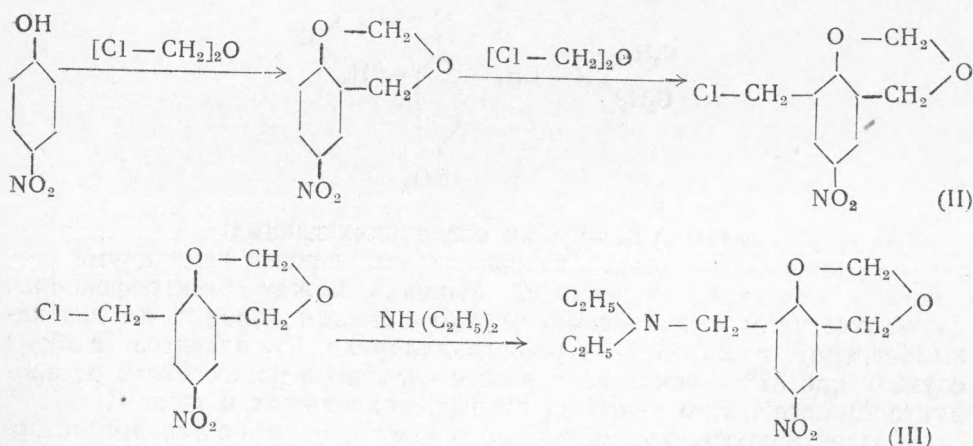
2. Идентичность синтезированного нами продукта с 2-окси-5-нитро-бензилдиэтиламином вытекает из следующих совокупных данных: а) по совпадению всех констант и свойств этого вещества, полученного двумя разными путями; б) по цифрам элементарного анализа на С, Н и N, отвечающим эмпирической формуле C₁₁H₁₆O₃N₂; в) по наличию нитрогруппы, восстанавливаемой в аминосоединение, дающее после диазотирования соответствующее азосочетание; г) по нормальному поведению фенольного гидроксила.

	«2-окси-5-нитро-бензил-(диэтил-амин)» Einhorn'a	2-окси-5-нитро-бензил-(диэтил)-амин
Цвет	Едва окрашенный, слабо желтый	Ярко желтый
Т. пл. основания в °С	68—69	87
Т. пл. хлоргидрата в °С	197	223—224
Растворимость	Хорошо растворим в спирте, эфире, бензоле, разведенных кислотах. Нерастворим в воде и разведенных щелочах	Хорошо растворим в спирте, бензоле, воде, разведенных кислотах и разведенных щелочах
Кристаллизация	Из водного спирта	Из воды или бензола
Реакция с хлорным железом	Нет	Темновишнеевое окрашивание

З. А. Einhorn, Е. Bischkopff и В. Szelinski ⁽¹⁾, с одной стороны, и W. Borsche и А. D. Berkhout ⁽²⁾, с другой, описали вторичный продукт действия хлорметилирующих агентов на *m*-нитрофенол: метиленовый эфир 5-нитро-салигенина.

При действии дихлордиметилового эфира на этот продукт мы получили 3-хлорметил-5-нитро-салигенинметиленовый эфир (II). Обменом галоида на диэтиламиногруппу в этом продукте мы получили вещество (III), идентичное по всем константам и свойствам с продуктом Einhorn'a.

Нижеследующий ряд реакций показывает путь образования 3-диэтиламинометил-5-нитро-салигенинметиленового эфира (III), неправильно описанного Einhorn'ом в качестве 2-окси-5-нитро-бензил-(диэтил)-амина:



Экспериментальные данные

2-окси-5-нитро-бензилдиэтиламин (I). а) Из *p*-нитрофенола (23,2 г), диэтиламина (13,4 г) и формальдегида (17 г, 38%) при 80°, т. пл. хлоргидрата 223—224°, легко растворим в воде с желтым окрашиванием.

6,556 мг вещества: 0,637 мл N₂ (724 мм, 18°)
4,623 мг вещества: 0,441 мл N₂ (742 мм, 20°)
Найдено %: N 10,86, 10,85
C₁₁H₁₇O₃N₂Cl. Вычислено %: N 10,75

б) Выделенное из хлоргидрата основание — ярко желтые пластинки из воды: т. пл. 87°.

6,188 мг вещества: 0,706 мл N₂ (726 мм, 20°)
4,000 мг вещества: 0,461 мл N₂ (726 мм, 20°)
Найдено %: N 12,70, 12,83
C₁₁H₁₆O₃N₂. Вычислено %: N 12,50

в) Из 2-окси-5-нитро-бензилхлорида (18 г), диэтиламина (30 мл) в абсолютном спирте (40 мл) при нагревании на кипящей водяной бане. Т. пл. хлоргидрата 223—224°. Выделенное из хлоргидрата основание 2-окси-5-нитро-бензилдиэтиламина плавилось при 87° и не давало депрессии с основанием а). Оба основания хорошо растворимы в водных растворах щелочей и дают с хлорным железом вишнево-красное окрашивание.

3-хлорметил-5-нитро-салигенинметиленовый эфир (II) из 5-нитро-салигенинметиленового эфира (7,6 г) и дихлорметилового эфира (7,6 г) в присутствии хлористого цинка (15,2 г) при нагревании на водяной бане. Иглы из петролейного эфира, т. пл. 103,5—104°; хорошо растворимы в бензоле и спирте; нерастворимы в воде, минеральных кислотах и щелочах.

3,892 мг вещества: 6,722 мл CO₂, 1,222 мг H₂O
3,607 мг вещества: 6,224 мл CO₂, 1,183 мг H₂O
4,444 мг вещества: 0,245 мл N₂ (23°, 744 мм)
5,797 мг вещества: 0,314 мл N₂ (22°, 744 мм)
Найдено %: C 47,09, 47,13; H 3,07, 3,51; N 6,22, 6,14
C₉H₈O₄NCl. Вычислено %: C 47,06; H 3,48; N 6,10

3-диэтиламинометил-5-нитро-салигенинметиленовый эфир (III) из II (8 г) и диэтиламина (15 мл) в абсолютном спирте, на водяной бане. Длинные иглы из спирта с т. пл. 68°; нерастворимы в воде и водных щелочах, растворимы в эфире и бензоле.

3,989 мг вещества: 8,609 мл CO₂, 2,485 мг H₂O
3,839 мг вещества: 8,266 мл CO₂, 2,303 мг H₂O
6,498 мг вещества: 0,608 мл N₂ (20°, 752 мм)
6,348 мг вещества: 0,398 мл N₂ (21°, 751 мм)
Найдено %: C 58,90, 58,76; H 6,97, 6,89; N 10,78, 10,81
C₁₃H₁₈O₄N₂. Вычислено %: C 58,65; H 6,77; N 10,53

Смешанная проба с продуктом Einhorn'a, имеющим т. пл. 67—68°, депрессии не дает.

Институт малярии,
медицинской паразитологии и гельминтологии
Министерства здравоохранения СССР

Поступило
12 V 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Einhorn, E. Bischoff u. B. Szelinski, Ann., 343, 245 (1905).
² R. Adams, Org. Reactions, 1, 71 (1942). Organic Synthesis, 20, 59 (1940).
³ W. Borsche u. A. Berkhout, Ann., 330, 82 (1904).