

ХИМИЯ

И. П. ЦУКЕРВАНИК и А. Д. ГРЕБЕНЮК

КОНДЕНСАЦИЯ АЛЛИЛНИТРИЛА С БЕНЗОЛОМ
(СИНТЕЗЫ ПРОИЗВОДНЫХ 2-ФЕНИЛМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ)

(Представлено академиком В. М. Родионовым 16 XI 1950)

Продолжая наши исследования реакций алкилирования ароматического ядра двухфункциональными соединениями⁽¹⁾, мы изучили конденсации аллилнитрила с бензолом в присутствии AlCl_3 . Единственное указание на подобные реакции имеется в патенте⁽²⁾, предлагающем получение пластикаторов путем конденсации ароматических углеводородов с непредельными нитрилами, содержащими 10—21 атом углерода.

Нитрилы легко образуют с AlCl_3 весьма прочные комплексы различного состава⁽³⁾; эти комплексы, связывая несколько грамм-молекул AlCl_3 , препятствуют конденсациям непредельных нитрилов и галоидонитрилов. Наши попытки осуществить алкилирование бензола β -хлорпропионитрилом и акрилнитрилом дали отрицательные результаты. Цианэтилирование фенола возможно лишь в жестких условиях⁽⁴⁾, очевидно, при температуре распада комплекса акрилнитрила с AlCl_3 .

В то же время известны конденсации некоторых нитрилов с фенолами (и также бензолом, толуолом) в присутствии ZnCl_2 и AlCl_3 , протекающие через присоединение к нитрильной тройной связи HCl ; эти конденсации приводят к образованию кетимидов и кетонов⁽⁵⁾.

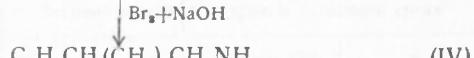
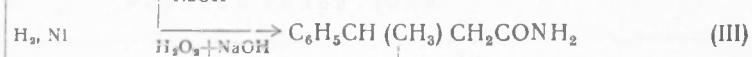
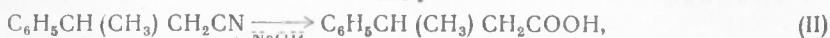
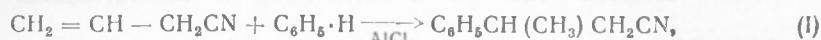
Предпринимая изучение конденсаций аллилнитрила с бензолом, мы имели в виду проверить, как влияет удаление двойной связи от нитрильной группы на возможность осуществления нормального алкилирования ароматического ядра. Добавление AlCl_3 к смеси аллилнитрила с бензолом вызывает образование кристаллического комплекса, не изменяющегося при длительном нагревании смеси; в результате опытов с применением AlCl_3 в количестве менее 1 г-мол. на 1 г-мол. нитрила никаких продуктов конденсации не получено.

Применяя 1,2—1,5 мол. AlCl_3 , мы наблюдали легко идущую конденсацию. После нескольких опытов были найдены условия, при которых образуется близкий к теоретическому выход (93%) нитрила 2-фенилмасляной кислоты (I). Описания этого нитрила в литературе мы не встретили. Для его идентификации омылением щелочью получена 2-фенилмасляная кислота (II); при щелочном гидролизе в присутствии перекиси водорода получен с количественным выходом амид 2-фенилмасляной кислоты (III), который превращен в β -метил- β -фенилэтиламин (IV).

Проведено также гидрирование нитрила, давшее не описанный в литературе 3-фенил-1-амиnobутан (V) с выходом 86% теории.

Таким образом, обнаруженная нами возможность конденсации аллилнитрила с ароматическими углеводородами открывает перспективы удобного синтеза ряда производных 2-арилмасляных кислот и также жирноароматических аминов.

В следующей схеме приводятся все изученные нами реакции.



Экспериментальная часть

Конденсация цианистого аллила с бензолом ⁽⁶⁾. К раствору 16,8 г. (0,25 г-мол.) цианистого аллила в 100 мл бензола в течение получаса при механическом перемешивании добавлено 49,9 г (0,37 г-мол.) AlCl_3 .

Образующийся вначале обильный осадок комплексного соединения постепенно исчезает. После введения всего AlCl_3 смесь перемешивается и нагревается при 75° еще $2\frac{1}{2}$ часа. Реакция идет с сильным выделением HCl . Затем смесь выливается в воду со льдом, бензольный слой отделяется, промывается водой и сушится. После отгонки бензола остаток перегнан в вакууме. Выделено фракции с т. кип. $140 - 142^\circ$ (22 мм) 33,4 г (93% теории).

Нитрил 2-фенилмасляной кислоты (I). Бесцветная маслообразная жидкость.

Т. кип. $99 - 100^\circ$ (3 мм); 135° (19 мм); $d_4^{20} = 0,9832$; $n_D^{20} = 1,5173$; $MR = 44,62$ (вычислено $MR = 44,63$).

Найдено %: N 9,88
 $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$. Вычислено %: N 9,65

2-фенилмасляная кислота (II) ⁽⁷⁾, стр. 539). 10 г нитрила (I) кипятились 11 час. в колбе с обратным холодильником с 65 мл 30% NaOH. Смесь подкислена и экстрагирована эфиrom. Получено 7,5 г (68% теории) маслообразной 2-фенилмасляной кислоты с т. кип. $158 - 160^\circ$ (14 мм).

Амид 2-фенилмасляной кислоты (III). К 9,04 г нитрила (I) в 35 мл спирта добавлено 31,3 мл 30% H_2O_2 и затем (к слегка подогретой смеси) 2,7 мл 24% NaOH; бурная реакция умерялась охлаждением водой; смесь нагревалась на водяной бане $1\frac{1}{2}$ часа. Нейтрализованная 5% H_2SO_4 смесь выпарена до начинающейся при охлаждении кристаллизации ⁽⁸⁾. Выделено амида 9,6 г (96% теории).

Амид плавится после перекристаллизации из разбавленного спирта при $104 - 106^\circ$ ⁽⁷⁾, стр. 541).

Найдено %: N 8,43
 $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$. Вычислено %: N 8,58

β -метил- β -фенилэтиламин (IV) ⁽⁹⁾. 10 г амида (III) небольшими порциями вносились в охлажденный раствор 15 г NaOH в 75 мл воды и 12 г брома. После растворения амида добавлено 9 г NaOH; когда закончилась бурная реакция, смесь нагревалась 4 часа при 80° . Из эфирной вытяжки выделена фракция с т. кип. $97 - 105^\circ$ (20 мм) 2,8 г (38%).

Жидкость с резким неприятным запахом.

Пикрат т. пл. 179—181°; бензоат т. пл. 85—87°.

3-фенил-1-аминобутан (V). Гидрирование нитрила велось с никелем Ренея в присутствии аммиака (¹⁰).

5 г нитрила (I) растворены в 70 мл абсолютного спирта, насыщенного сухим аммиаком; катализатора взято 6 г. Гидрирование велось во вращающемся автоклаве при 30° и начальном давлении водорода 55 атм. Через 15 мин. реакция закончена (давление упало до 40 атм.). После отгонки спирта получено 4,39 г амина (86% теории).

Выделенный 3-фенил-1-аминобутан (V) имел т. кип. 112—113° (22 мм); $d_4^{20} = 0,9382$; $n_D^{20} = 1,5199$; $MR = 48,18$ (вычислено $MR = 48,35$).

Пикрат — желтые пластинки (из спирта) с т. пл. 138—139°.

Найдено %: N 14,97

$C_{16}H_{18}N_4O_7$. Вычислено %: N 14,81.

Поступило
16 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. П. Цукерваник, Бюлл. Среднеазиатск. гос. ун-та, в. 25, 45 (1947).
² Ам. пат. 2476264, 1949; С. А., 43, 7968 (1949). ³ Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, 1949, стр. 61. ⁴ О. Вауэр, Angew. Chem., 61, 229 (1949). ⁵ И. Губен, Методы органической химии, 3, в. 1, 33 (1934). ⁶ И. П. Цукерваник, Авт. свид. Госстехники СССР, 432431-II, 1950. ⁷ Beilsteins Handb. d. org. Chem., 9, 1926. ⁸ И. Губен, Методы органической химии, 4, кн. 1, 55 (1949). ⁹ J. Врацп, A. Grabowski и G. Kirschbaum, Ber., 46, 1280 (1913). ¹⁰ W. Houwer, Journ. Am. Chem. Soc., 66, 876 (1944).