

ХИМИЯ

Ю. А. АРБУЗОВ

РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-ФЕНИЛ-3,6-ДИГИДРООРТОКСАЗИНА  
И 4-ФЕНИЛАМИНОБУТЕН-2-ОЛА<sup>1</sup>

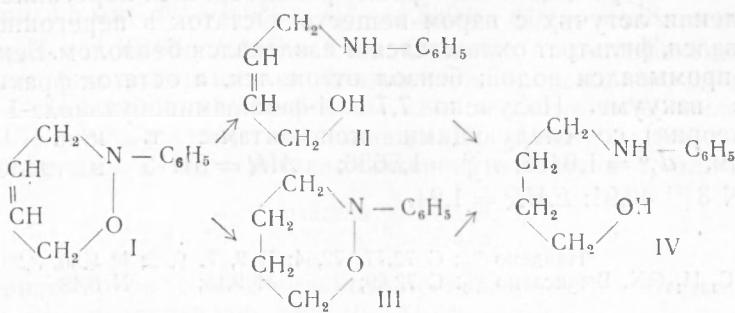
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 XII 1950)

Ранее было найдено (<sup>1</sup>), что бутадиен-1,3 взаимодействует с нитрозобензолом с образованием 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина I, при восстановлении которого цинком и уксусной кислотой был получен 4-фениламинообутен-2-ол-1 II.

В настоящей работе было изучено каталитическое восстановление 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина и 4-фениламинообутен-2-ола-1.

Было найдено, что при каталитическом гидрировании 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина I происходит присоединение 1 моля водорода на 1 моль гидрируемого вещества и образуется ожидаемый 2-фенилтетрагидроортоксазин III. При восстановлении последнего цинком и уксусной кислотой был получен 4-фениламинообутиловый спирт IV.

При каталитическом восстановлении 4-фениламинообутен-2-ола-1 II я ожидал получения 4-фениламинообутилового спирта IV. Однако восстановление не прекратилось после поглощения 1 моля водорода и закончилось только после поглощения около 1,8 моля водорода на 1 моль вещества. Продукт реакции представлял кипящую в широких пределах смесь веществ, из которой удалось выделить *n*-бутиловый спирт, анилин, N-*n*-бутиланилин и 4-фениламинообутиловый спирт IV. Последний был получен только с выходом 17% теории. Основными продуктами реакции были *n*-бутиловый спирт и анилин.



Образование при каталитическом восстановлении 4-фениламинообутен-2-ола-1 анилина и *n*-бутилового спирта я объясняю следующим образом. Сначала происходит гидрогенизационное расщепление молекулы 4-фениламинообутен-2-ола-1 с образованием анилина и

кротилового спирта, а последний далее восстанавливается в *n*-бутиловый спирт. N-*n*-бутиламилини, вероятно, образуется путем восстановления 4-фениламинобутен-2-ола-1 в N-кротиламилини и последующего восстановления последнего.

### Экспериментальная часть

Получение 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина I. В колбушейкостью 2 л помещен раствор 107,1 г (1 мол.) нитрозобензола в 1 л хлороформа. Колба помещена в баню со льдом и введено 110 г бутадиена. На другой день хлороформ был отогнан, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 154 г 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина с т. кип. 108—109° при 4 мм. Выход 95,5% теории. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 50—51°.

Найдено %: С 74,32, 74,23; Н 6,84, 6,67; N 8,59, 8,42  
 $C_{10}H_{11}ON$ . Вычислено %: С 74,50; Н 6,88; N 8,69

Каталитическое восстановление 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина I. 2-Фенилтетрагидроортоксазин III. 32,2 г (0,2 мол.) 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина растворились в 200 мл циклогексана и восстанавливались при комнатной температуре в присутствии 3 г платинированного угля (10% Pt). Восстановление закончилось через 2 часа. Поглотилось 4690 мл водорода (0°, 760 мм). Катализатор отфильтровывался, циклогексан отгонялся и остаток фракционировался в вакууме. Получено 25,4 г 2-фенилтетрагидроортоксазина (выход 77,9% теории) с такими константами: т. кип. 104—105° при 4 мм;  $d_4^{20} = 1,0593$ ;  $n_D^{20} = 1,5550$ ;  $MR = 49,45$ , вычислено для  $C_{10}H_{13}ON$  3 |= 47,80;  $EMR = 1,65$ .

Найдено %: С 73,49, 73,49; Н 8,04, 8,15; N 8,73, 8,71  
 $C_{10}H_{13}ON$ . Вычислено %: С 73,59; Н 8,03; N 8,58

Восстановление 2-фенилтетрагидроортоксазина III. 4-Фениламинообутанол-1 IV. В склянку емкостью 0,5 л помещался раствор 16,3 г (0,1 мол.) 2-фенилтетрагидроортоксазина в 200 мл ледяной уксусной кислоты. Затем в течение 20 мин. вносились в 4 приема 40 г цинковой пыли. После добавления каждой порции цинковой пыли склянка запиралась пробкой и энергично встряхивалась. Реакционная смесь разбавлялась 200 мл воды и добавлялось 200 г едкого натра. Щелочной раствор подвергался перегонке с паром для удаления летучих с паром веществ. Остаток в перегонной колбе фильтровался, фильтрат охлаждался и извлекался бензолом. Бензольный раствор промывался водой; бензол отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 7,7 г 4-фениламинообутанола-1 (выход 46,7% теории) со следующими константами: т. кип. 154—155° при 3 мм;  $d_4^{20} = 1,0498$ ;  $n_D^{20} = 1,5636$ ;  $MR = 51,15$ , вычислено для  $C_{10}H_{15}ON$  3 |= 49,91;  $EMR = 1,24$ .

Найдено %: С 72,77, 72,54; Н 9,17, 9,32; N 8,50, 8,59  
 $C_{10}H_{15}ON$ . Вычислено %: С 72,69; Н 9,15; N 8,48

Кислый оксалат 4-фениламинообутанола-1. К 0,50 г (0,003 мол.) 4-фениламинообутанола-1 добавлен раствор 0,38 г (0,003 мол.) двухводной щавелевой кислоты в 2,1 мл этилового спирта. Осадок отфильтрован и промыт спиртом. Получено 0,61 г кислого оксалата.

После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 124,5—125° (с разложением).

Найдено %: С 56,65, 56,77; Н 6,39, 6,64; N 5,51, 5,64  
 $C_{12}H_{11}O_5N$ . Вычислено %: С 56,46; Н 6,71; N 5,49

Литературные данные (2): т. пл. 124,8—125°.

Катализическое восстановление 4-фениламинообутиен-2-ола-1 II. Было проведено 4 опыта восстановления 4-фениламинообутиен-2-ола-1 при комнатной температуре и в присутствии платинированного угля. В качестве растворителя был взят диэтиловый эфир. В каждый опыт бралось 8,16 г (0,05 мол.) 4-фениламинообутиен-2-ола-1, 70 мл абсолютного эфира и 2 г платинированного угля (5% Pt). Результаты опытов приведены ниже.

№ опыта	Продолжительность опыта	Количество поглощенного водорода в мл (0°, 760 мм)
1	3 ч. 45 м.	1990
2	3 ч. 30 м.	1985
3	3 ч. 15 м.	1955
4	3 ч. 30 м.	1985

Катализаты из всех опытов были соединены, эфир отгонялся, а остаток фракционировался. Были выделены следующие вещества: 1) *n*-бутиловый спирт, 2) анилин, 3) N-*n*-бутиланилин, 4) 4-фениламинобутанол-1.

1) *n*-бутиловый спирт (4,72 г) имел такие константы: т. кип. 116,5—117,5° при 742 мм;  $d_4^{20}$  = 0,8099;  $n_D^{20}$  = 1,4008. Для идентификации *n*-бутиловый спирт был превращен в  $\alpha$ -нафтилуретан. В колбочку поместились 1,6 г фракции 116,5—117,5° (742 мм) и 3,4 г  $\alpha$ -нафтилизоцианата. Смесь подогревалась до начала реакции. Продукт реакции после перекристаллизации из *n*-гептана имел т. пл. 70,5—71,5°.

Найдено %: С 74,07, 74,10; Н 7,04, 7,02; N 5,84, 5,68  
 $C_{13}H_{11}O_2N$ . Вычислено %: С 74,05; Н 7,04; N 5,76

Смешанная проба с *n*-бутил- $\alpha$ -нафтилуретаном (т. пл. 70—71°), приготовленным из *n*-бутилового спирта и  $\alpha$ -нафтилизоцианата, расплавилась при 70,5—71,5°.

Литературные данные (3): т. пл. 71—72°.

2) Анилин (8,7 г). Вещество имело такие константы: т. кип. 184—185° при 750 мм;  $d_4^{20}$  = 1,0175;  $n_D^{20}$  = 1,5847. Для идентификации анилин был превращен в ацетанилид: т. пл. 113—114°.

3) N-*n*-бутиланилин (2,53 г). Константы его следующие: т. кип. 95—96° при 4,5 мм;  $d_4^{20}$  = 0,9394;  $n_D^{20}$  = 1,5393;  $MR$  = 49,78, вычислено для  $C_{10}H_{15}N$  3 = 48,38;  $EMR$  = 1,40. С целью идентификации N-*n*-бутиланилин был превращен в бензоильное производное. 2,0 г фракции 95—96° (4,5 мм) были обработаны 2,8 г хлористого бензоила в присутствии 15 мл 10% раствора едкого натра. Получено 3,2 г бензоильного производного. После перекристаллизации из *n*-гептана т. пл. 49—51°.

Найдено %: N 5,58, 5,71  
 $C_{17}H_{19}ON$ . Вычислено %: N 5,53

Смешанная проба с бензоильным производным N-*n*-бутиланилина (т. пл. 53—54°) расплавилась при 49—51,5°.

4) 4-фениламинообутанол-1 (5,70 г). Его константы таковы: т. кип. 147—148° при 1,5 мм;  $d_4^{20}$  = 1,0491;  $n_D^{20}$  = 1,5638;  $MR$  = 51,20, вычислено для  $C_{10}H_{15}ON$  3 = 49,91;  $EMR$  = 1,29. 4-фениламинообутанол-1 был идентифицирован в виде кислого оксалата. К 1,65 г

(0,01 мол.) 4-фениламинообутанола-1 добавлялся раствор 1,26 г (0,01 мол.) двухводной щавелевой кислоты в 7 мл этилового спирта. Кислый оксалат отфильтровывался и промывался спиртом. Выход 2,18 г. После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 124,5—125° (с разложением). Смешанная проба с кислым оксалатом 4-фениламинообутина-1, полученного при восстановлении 2-фенилтетрагидроортоксазина, расплавилась при той же температуре.

Поступило  
28 XI 1950

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. А. Арбузов, ДАН, **60**, 993 (1948). <sup>2</sup> O. Wichterle and J. Vogel, Collect. Trav. Chim. Tchécosl., **14**, 209 (1949). <sup>3</sup> C. Neuberg u. E. Kansky, Bioch. Zs., **20**, 445 (1909).

Каталитическое восстановление фениламино-4-арилокси-4-оксабутанола-1 проходит в присутствии щавелевой кислоты в метиловом спирте при температуре 124,5—125°. Восстановленный продукт имеет т. пл. 124,5—125° и не реагирует с кислым оксалатом 4-фениламинообутина-1, полученного при восстановлении 2-фенилтетрагидроортоксазина.

Синтез 4-фениламинообутина-1, полученного из 4-фениламинообутина-1 и щавелевой кислоты в метиловом спирте, описан в работе <sup>1</sup>. Для восстановления 4-фениламинообутина-1 в присутствии щавелевой кислоты в метиловом спирте в количестве 1,26 г (0,01 мол.) в 7 мл этилового спирта добавляется раствор 1,26 г (0,01 мол.) щавелевой кислоты в 7 мл этилового спирта. Рекристаллизация из метилового спирта дает 2,18 г (0,01 мол.) кристаллического 4-фениламинообутина-1. Т. пл. 124,5—125°. Реакция восстановления 4-фениламинообутина-1 щавелевой кислотой в метиловом спирте протекает в присутствии катализатора — щавелевой кислоты в количестве 1,26 г (0,01 мол.). Для восстановления 4-фениламинообутина-1 щавелевой кислотой в метиловом спирте в количестве 1,26 г (0,01 мол.) в 7 мл этилового спирта добавляется раствор 1,26 г (0,01 мол.) щавелевой кислоты в 7 мл этилового спирта. Рекристаллизация из метилового спирта дает 2,18 г (0,01 мол.) кристаллического 4-фениламинообутина-1. Т. пл. 124,5—125°. Реакция восстановления 4-фениламинообутина-1 щавелевой кислотой в метиловом спирте протекает в присутствии катализатора — щавелевой кислоты в количестве 1,26 г (0,01 мол.) в 7 мл этилового спирта.

Библиография: 1. Ю. А. Арбузов, ДАН, **60**, 993 (1948). 2. O. Wichterle and J. Vogel, Collect. Trav. Chim. Tchécosl., **14**, 209 (1949). 3. C. Neuberg u. E. Kansky, Bioch. Zs., **20**, 445 (1909).