

Ю. А. АРБУЗОВ

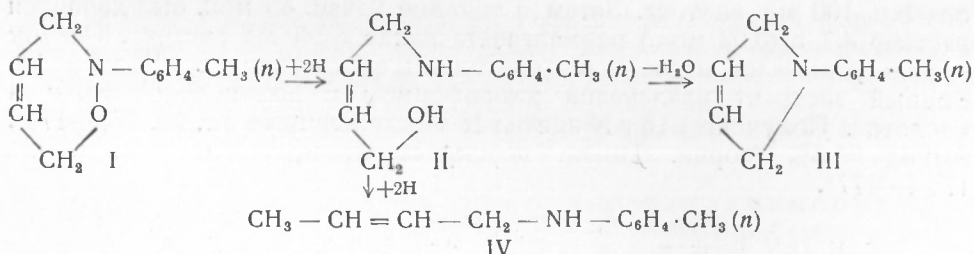
**РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
С НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ.
О 2-*n*-ТОЛИЛ-3,6-ДИГИДРООРТОКСАЗИНЕ**

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

Ранее было показано (^{1,2}), что бутадиен-1,3 присоединяется к нитрозобензолу по схеме диенового синтеза с образованием 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина. Строение продукта присоединения было установлено на основании изучения продуктов его восстановления.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования продукта присоединения бутадиена-1,3 к *n*-нитрозотолуолу, получение которого было описано ранее (³). Исследование показало, что присоединение бутадиена-1,3 к *n*-нитрозотолуолу также протекает по схеме диенового синтеза и приводит к образованию 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина I.

При восстановлении 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина I цинком и уксусной кислотой был получен 4-*n*-толиламинобутен-2-ол-1 II. При окислении диацетильного производного 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 перманганатом калия был получен *N*-ацетил-*N-n*-толилглицин. При восстановлении 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина I цинком и уксусной кислотой в жестких условиях образовался 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррол III. Последний был получен и при нагревании 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 II с раствором хлористого цинка в уксусной кислоте. При окислении 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррола III хлорным железом или перманганатом калия образовался 1-*n*-толилпиррол. При восстановлении 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина I натрием и спиртом получен 1-*n*-толиламинобутен-2 IV. При окислении ацетильного производного последнего перманганатом калия образовался *N*-ацетил-*N-n*-толилглицин.



Экспериментальная часть

2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазин I. В колбу помещен раствор 72,7 г (0,6 мол.) *n*-нитрозотолуола в 600 мл хлороформа. Колба поставлена в баню со льдом и введено 75 г бутадиена. На другой день хлороформ был отогнан, а остаток перегонялся в вакууме. Получено

94,2 г 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина ст. кип. 112—113° при 3 мм. Выход 89,6% теории. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 47—48°.

4-*n*-толиламинобутен-2-ол-1 II. В склянку на 0,5 л помещен раствор 17,5 г (0,1 мол.) 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 200 мл ледяной уксусной кислоты. Вносилось 20 г цинковой пыли и склянка встряхивалась в течение 10 мин. Затем вносилось еще 20 г цинковой пыли и склянка встряхивалась в течение 20 мин. Реакционная смесь разбавлялась 200 мл воды и добавлялось 275 г едкого кали. Щелочной раствор подвергался перегонке с паром для удаления летучих с паром веществ. Затем содержимое перегонной колбы фильтровалось, фильтрат охлаждался и извлекался бензолом. Бензольный раствор промывался водой, бензол отгонялся и остаток перегонялся в вакууме. Получено 13,8 г 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 (выход 78% теории) с такими константами: т. кип. 158—159° при 3 мм; $d_4^{20} = 1,0553$; $n_D^{20} = 1,5761$; $MR = 55,57$, вычислено для $C_{11}H_{15}ON_4$ 54,06. $EMR = 1,51$.

Найдено %: C 74,40, 74,21; H 8,80, 8,86; N 7,72, 7,74
 $C_{11}H_{15}ON_4$. Вычислено %: C 74,54; H 8,53; N 7,90

Дибензоильное производное 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1. В склянку помещено 5,32 г (0,03 мол.) 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 и 60 г 10% раствора едкого натра. Затем в течение 25 мин. внесено при постоянном встряхивании в 6 приемов 14,1 г (0,1 мол.) хлористого бензоила. Получено 11,0 г дибензоильного производного. Выход 95,1% теории. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 130—131°.

Найдено %: C 77,88, 77,88; H 6,06, 6,24; N 3,79, 3,74
 $C_{25}H_{23}O_2N$. Вычислено %: C 77,90; H 6,02; N 3,63

Диацетильное производное 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1. Раствор 17,7 г (0,1 мол.) 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 в 60 мл уксусного ангидрида нагревался на кипящей водяной бане в течение 3½ час. Затем уксусная кислота и уксусный ангидрид отгонялись в вакууме, а остаток фракционировался. Получено 23,4 г диацетильного производного (выход 89,7% теории) со следующими константами: т. кип. 167—168° при 2 мм; $d_4^{20} = 1,0855$; $n_D^{20} = 1,5260$; $MR = 73,89$, вычислено для $C_{15}H_{19}O_3N_4$ 73,01.

Найдено %: C 68,78, 68,67; H 7,40, 7,45; N 5,28, 5,25
 $C_{15}H_{19}O_3N_4$. Вычислено %: C 68,94; H 7,33; N 5,36

N-ацетил-N-*n*-толилглицин. В колбу помещен раствор 2,61 г (0,01 мол.) диацетильного производного 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 в 100 мл ацетона. Затем в течение 2 час. 45 мин. был добавлен раствор 4,7 г (0,03 мол.) перманганата калия в 300 мл ацетона. Осадок отфильтровывался, промывался ацетоном и экстрагировался 50 мл воды. Водный экстракт извлекался хлороформом и подкислялся соляной кислотой. Получено 1,15 г N-ацетил-N-*n*-толилглицина с т. пл. 173—176°. Выход 55,6% теории. После перекристаллизации из воды т. пл. 175,5—177°.

Найдено %: C 63,79, 63,69; H 6,31, 6,34; N 6,79, 6,92
 $C_{11}H_{13}O_3N$. Вычислено %: C 63,75; H 6,33; N 6,76

Литературные данные: (4) — т. пл. 174—175°, (5) — т. пл. 175—176°.

Получение 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррола III из 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина I. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещался раствор 17,5 г (0,1 мол.) 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Вносилось 25 г цинковой пыли и колба встряхивалась. Происходило

сильное разогревание, доходившее до бурного кипения реакционной смеси, продолжавшегося в течение нескольких минут. Далее реакционная смесь кипятилась в течение 5 час. К охлажденной реакционной смеси добавлялись вода (100 мл) и 40% раствор едкого натра до щелочной реакции. 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррол отгонялся с паром. Выход 10,9 г (68,6% теории). После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 92—93°.

Найдено %: С 83,06, 83,14; Н 8,24, 8,24; N 8,68, 8,56
 $C_{11}H_{13}N$. Вычислено %: С 82,97; Н 8,23; N 8,80

Получение 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррола III из 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 II. В колбу помещались 17,7 г (0,1 мол.) 4-*n*-толиламинобутен-2-ола-1 и раствор 10 г безводного хлористого цинка в 50 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционная смесь кипятилась в течение 5 час. Раствор охлаждался, добавлялось 100 мл воды и 100 г едкого натра, и затем 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррол отгонялся с паром. Выход 11,4 г (71,4% теории). После перекристаллизации из метилового спирта т. пл. 92—93°.

1-*n*-толилпиррол. Опыт 1. В колбу помещен раствор 4,78 г (0,03 мол.) 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррола в 100 мл ацетона. Затем добавлен в течение 2,5 час. раствор 4,7 г (0,03 мол.) перманганата калия в 300 мл ацетона. Осадок отфильтровывался и ацетон отгонялся. К остатку добавлялась разбавленная соляная кислота и 1-*n*-толилпиррол отгонялся с паром. Получено 2,20 г 1-*n*-толилпиррола с т. пл. 81—83°. Выход 46,6% теории. После перекристаллизации из этилового спирта т. пл. 82—83°.

Опыт 2. К раствору 3,18 г (0,02 мол.) 1-*n*-толил-2,5-дигидропиррола в 60 мл разбавленной соляной кислоты (1:1) был добавлен раствор 13,5 г (0,05 мол.) шестиводного хлорного железа в 50 мл воды. 1-*n*-толилпиррол отгонялся с паром. Получено 2,62 г 1-*n*-толилпиррола (выход 83,4% теории) с т. пл. 82—83°.

Смешанные пробы 1-*n*-толилпиррола, полученного в обоих опытах, с 1-*n*-толилпирролом (т. пл. 82—83°), приготовленным из слизевокислого *n*-толуидина, расплавились без депрессии.

1-*n*-толиламинобутен-2 IV. В колбу, снабженную обратным холодильником, помещался раствор 35,0 г (0,2 мол.) 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина в 650 мл абсолютного этилового спирта. Раствор нагревался до кипения и вносилось в течение 10 мин. 50 г натрия. Реакционная смесь нагревалась до растворения натрия, раствор охлаждался, подкислялся соляной кислотой, и спирт отгонялся с паром. Затем добавлялся 40% раствор едкого натра до щелочной реакции и 1-*n*-толиламинобутен-2 перегонялся с паром. Получено 22,3 г 1-*n*-толиламинобутена-2 (выход 69,2% теории) с такими константами: т. кип. 96—97° при 3 мм; $d_4^{20} = 0,9458$; $n_D^{20} = 1,5505$; $MR = 54,34$, вычислено для $C_{11}H_{15}N_4$ 52,53; $EMR = 1,81$.

Найдено %: С 81,85, 81,76; Н 9,38, 9,27; N 8,55, 8,55
 $C_{11}H_{15}N$. Вычислено %: С 81,93; Н 9,38; N 8,69

Бензоильное производное 1-*n*-толиламинобутена-2. В склянку помещено 6,45 г (0,04 мол.) 1-*n*-толиламинобутена-2 и 40 г 10% раствора едкого натра. Затем в течение 20 мин. вносилось в 5 приемов при встряхивании 8,4 г (0,06 мол.) хлористого бензоила. Получено 9,17 г бензоильного производного (выход 86,4% теории) с такими константами: т. кип. 168—170° при 2 мм; $d_4^{20} = 1,0597$; $n_D^{20} = 1,5781$; $MR = 83,09$, вычислено для $C_{18}H_{19}ON_7$ 81,61.

Найдено %: С 81,87, 81,90; Н 7,29, 7,22; N 5,31, 5,20
 $C_{18}H_{19}ON$. Вычислено %: С 81,47; Н 7,22; N 5,28

Ацетильное производное 1-*n*-толиламинобутена-2. Смесь 8,06 г (0,05 мол.) 1-*n*-толиламинобутена-2 и 15 мл уксусного ангидрида нагревалась на кипящей водяной бане в течение 3 час. Уксусная кислота и уксусный ангидрид отгонялись в вакууме, а затем перегонялось ацетильное производное. Получено 9,20 г ацетильного производного (выход 90,6% теории) со следующими константами: т. кип. 120—120,5° при 3 мм; $d_4^{20} = 1,0001$, $n_D^{20} = 1,5292$; $MR = 62,71$, вычислено для $C_{13}H_{17}ON_4$ $\bar{f} = 62,12$.

Найдено %: С 77,08, 77,00; Н 8,46, 8,67; N 7,16, 7,20
 $C_{13}H_{17}ON$. Вычислено %: С 76,81; Н 8,43; N 6,89

При окислении 2,03 г (0,01 мол.) ацетильного производного 1-*n*-толиламинобутена-2 перманганатом калия (4,7 г; 0,03 мол.) в ацетоне было получено 0,56 г N-ацетил-N-*n*-толилглицина с т. пл. 172—175°. Выход 27% теории. После перекристаллизации из воды т. пл. 175—177°.

Поступило
23 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. А. Арбузов, ДАН, **60**, 993 (1948). ² Ю. А. Арбузов, ДАН, **63**, 531 (1948). ³ Ю. А. Арбузов и Н. Л. Федюкина, ДАН, **60**, 1179 (1948).
⁴ С. Paal u. G. Oiten, Ber., **23**, 2587 (1890). ⁵ С. А. Bischoff u. А. Hausdörfer, Ber., **25**, 2280 (1892).