

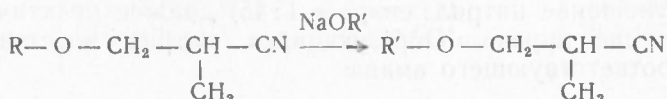
А. Н. КОСТ и В. Г. ЯШУНСКИЙ

## АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ $\beta$ -ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОПИОНИТРИЛОВ В РЕАКЦИИ ВЫШНЕГРАДСКОГО

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 5 I 1952)

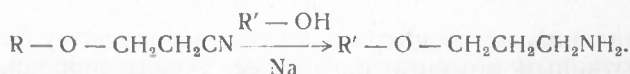
Г. В. Челинцев с сотрудниками (1) нашли, что при действии сложных эфиров на этиленциангидрин в присутствии равномолярных количеств алкоголятов натрия происходит алкилирование этиленциангидрина. Авторы назвали это явление «феноменальным алкилированием этиленциангидрина».

Имеется патентное указание (2), что некоторые сложные эфиры типа  $R-O-CH_2CH_2COOR'$  и  $\alpha$ -метил- $\beta$ -алкоксинитрилы при нагревании с алкоголями заменяют свою алкоксильную группу:



Мы обнаружили, что при восстановлении некоторых  $\beta$ -замещенных пропионитрилов по методу А. Н. Вышнеградского (металлическим натрием в спирте) продуктами реакции являются не соответствующие взятым нитрилам амины, а  $\gamma$ -алкоксипропиламины, с алкоксигруппой спирта, применяемого для восстановления.

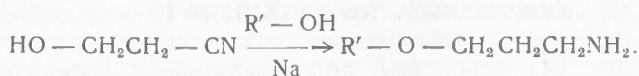
Наиболее подробно было изучено восстановление  $\beta$ -алкоксипропионитрилов. Оказалось, что если алкоксигруппа соответствовала спирту, в котором велось восстановление, то в результате получался  $\gamma$ -алкоксипропиламин, соответствующий исходному нитрилу (например,  $\beta$ -этоксипропионитрил в этиловом спирте давал  $\gamma$ -этоксипропиламин). В остальных случаях происходила замена алкоксигруппы нитрила на радикал спирта, в среде которого шло восстановление:



Так, из  $\beta$ -метоксипропионитрила,  $\beta$ ,  $\beta'$ -дициандиэтилового эфира и  $\beta$ -( $\beta'$ -оксизтокси)-пропионитрила при восстановлении в *n*-бутиловом спирте нами был выделен во всех случаях только  $\gamma$ -бутоксипропиламин. Феноксигруппа в  $\beta$ -феноксипропионитриле еще с большей легкостью обменивалась на остаток спирта. Нормальных продуктов реакции при этом нигде практически не было обнаружено.

Аналогичным образом протекало восстановление  $\beta$ -оксипропионитрила (т. е. этиленциангидрина) в различных спиртах, приводившее к

соответствующим  $\gamma$ -алкоксипропиламинам:



Пропаноламин выделить в этих случаях также не удалось.

Опыты по восстановлению  $\beta$ -хлорпропионитрила и  $\beta$ ,  $\beta^1$ -дициандиэтилсульфида, в результате которых были получены также  $\beta$ -алкоксипропиламины, показали общий характер поведения некоторых  $\beta$ -замещенных пропионитрилов в этой реакции.

Можно было предположить, что обнаруженные нами превращения являются результатом простого обмена  $\beta$ -заместителя нитрила на спиртовой остаток под влиянием алкоголята натрия. Нам же казался более вероятным другой механизм этой реакции.

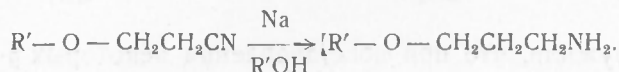
Известно, что реакция взаимодействия акрилонитрила с многими соединениями, имеющими подвижный атом водорода (например вода, спирты, хлористый водород, сероводород и др.), в щелочной среде является обратимой (3):



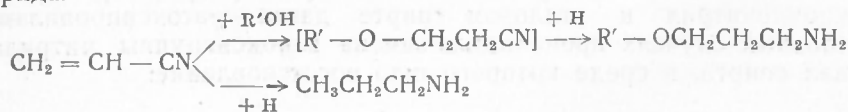
Наличие обратной реакции расщепления исходных нитрилов в наших условиях вполне вероятно. Следующей стадией является присоединение спирта, в котором ведется восстановление, к образовавшемуся акрилонитрилу:



Реакция эта также обратима, но большой избыток спирта (молекулярное соотношение нитрил: спирт = 1:45) должен практически сдвигать равновесие вправо. Образующийся нитрил восстанавливается затем до соответствующего амина:



Для проверки наших предположений мы провели восстановление акрилонитрила натрием в ряде спиртов. Как мы и ожидали, основными продуктами восстановления оказались  $\gamma$ -алкоксипропиламины, соответствующие применяемым спиртам. При этом во всех случаях получался в небольших количествах (до 13%, считая на взятый акрилонитрил) пропиламин, который был выделен и идентифицирован в виде гидрохлорида:



Восстановление акрилонитрила по Вышнеградскому оказалось удобным препаративным методом получения  $\gamma$ -алкоксипропиламинов. Эти опыты подтвердили наши предположения относительно механизма аномального восстановления некоторых  $\beta$ -замещенных пропионитрилов, ибо оказалось, что в наших условиях присоединение спирта к двойной связи акрилонитрила идет о значительно большей скоростью, чем присоединение водорода. Интересно, что при восстановлении  $\beta$ -аминопропионитрилов мы не замечали описанной выше аномальной реакции (4). Это, вероятно, объясняется тем, что мы имели дело с наиболее стойкими представителями этих соединений (например диэтиламинопропионитрил), в то время как для циклогексиламинопропионитрила, ко-

торый легко расщепляется при перегонке на циклогексиламин и акрилонитрил, вероятно, можно обнаружить аномальную реакцию. С другой стороны, щелочные агенты существенно не влияют на скорость цианэтилирования аминов, а следовательно, и на скорость обратной реакции. Напротив, под действием кислых агентов β-аминопропионитрилы сравнительно легко расщепляются (5).

Таблица 1

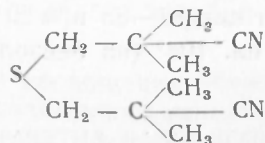
Восстановление β-замещенных пропионитрилов и акрилонитрила по методу Вышнеградского

Спирт, в котором велось восстановление	Исходный нитрил	R в полученном амине R—OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	T. кип./мм рт. ст.	Выход в %
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54—55/39	48,2
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	59—60/48	55,5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58—59/45	21,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>2</sub> =CH—CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	49—50/30	30,0
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	74—75/68	21,5
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	78—79/86	20,0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80—81/24	50,5
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69—70/18	25,8
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	57—58/8	29,4
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	HO—CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	68—69/17	20,0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	CH <sub>2</sub> =CH—CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78—79/23	44,3
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	78—79/23	68,0
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	74—76/20	53,6
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	69—70/17	21,9
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	65—66/20*	24,4
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	CH <sub>2</sub> =CH—CN	изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	72—73/34*	63,1**
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	изо C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	82—83/20*	51,6
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	66—67/12*	36,4
изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	CH <sub>2</sub> =CH—CN	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	78,5—80,18*	41,4

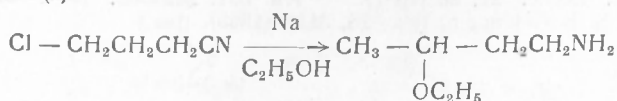
\* Получены и охарактеризованы впервые.

\*\* Для восстановления взято полуторное к обычному количество натрия и спирта.

Ряд имеющихся в литературе данных находится в полном согласии с нашими выводами. Нитрилы типа R—O—(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—CN, у которых алкоксигруппа находится в γ- или δ-положении, в условиях Вышнеградского восстанавливаются нормально, так как отщепление спирта в этих случаях мало вероятно. Так же нормально восстанавливается нитрил строения



где невозможно образование двойной связи из-за отсутствия водородных атомов у углерода в α-положении к нитрильной группе (6). Напротив, γ-хлорбутиронитрил в условиях Вышнеградского образует γ-алкоксибутиламин (7):



В качестве примеров проведения описанных выше реакций приводим следующие.

1. Восстановление  $\beta$ -феноксипропионитрила в этиловом спирте. 16 г металлического натрия раздробляли в 50 мл горячего толуола в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником. После этого в течение 30 мин. приливали раствор 14,7 г (0,1 мол.)  $\beta$ -феноксипропионитрила в 200 мл абсолютного этилового спирта. Под колбу сразу же подносили масляную баню, нагретую до 120°. Эту температуру поддерживали до полного растворения натрия. После окончания реакции к еще незастывшей смеси прибавляли около 100 мл воды, с водяным паром отгоняли амин и спирт в приемник с разбавленной соляной кислотой, после чего кислый раствор гидрохлорида выпаривали на водяной бане. Гидрохлорид в виде густого масла разлагали твердым едким натром и многократно экстрагировали абсолютным эфиром. Эфирный раствор сушили плавленным едким кали и отгоняли эфир. Остаток перегоняли под уменьшенным давлением. Собрано 5,72 г  $\gamma$ -этоксипропиламина с т. кип. 59—60° при 48 мм (55,5% от теории).

2. Получение  $\gamma$ -изобутоксипропиламина. К 22 г металлического натрия, помещенным в литровую круглодонную колбу с медным обратным холодильником, добавляли 50 мл сухого толуола. Нагревали колбу на масляной бане до кипения толуола и после этого в течение 30 мин. приливали из капельной воронки раствор 5,3 г (0,1 мол.) акрилонитрила в 350 мл абсолютного изобутилового спирта. Во время реакции температура масляной бани поддерживалась около 140—150°. После растворения всего натрия добавляли 200 мл воды и смесь подвергали перегонке с водяным паром. Дистиллат собирали в разбавленную соляную кислоту. Спиртовой слой кислоты по конго раствора отделяли и перегоняли с водяным паром. Остаток от перегонки соединяли с водяным слоем первого дистиллата и выпаривали на водяной бане. Гидрохлорид  $\gamma$ -изобутоксипропиламина разлагали порошкообразным едким натром, основание экстрагировали эфиром, и эфирный раствор (около 300 мл) сушили плавленным едким кали. После отгонки эфира остаток перегоняли с дефлегматором при уменьшенном давлении и собирали фракцию, кипящую при 72—73° и 34 мм. Выход 8,27 г, т. е. 63,1% от теории, считая на акрилонитрил. Отогнанный от основания эфир был подкислен разбавленной соляной кислотой, и водный слой отделен. После выпаривания его на водяной бане получено 1,28 г белого кристаллического гидрохлорида пропиламина. После перекристаллизации из водного спирта т. пл. 156, что соответствует литературным данным.

$\gamma$ -изобутоксипропиламин, т. кип. 65—66° при 20 мм;  $n_D^{20}=1,4246$ ;  $d_4^{20}=0,8448$ ;  $MR_D=39,63$ . Пикрат—т. пл. 100° (из бензола).

$\gamma$ -изоамоксипропиламин, т. кип. 82—83° при 20 мм;  $n_D^{20}=1,4312$ ;  $d_4^{20}=0,8517$ ;  $MR_D=44,17$ . Пикрат—т. пл. 104° (из бензола).

Поступило  
2 I 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. В. Челинцев, З. В. Беневоленская и Б. М. Дубинин, ЖОХ, 17, 269 (1947). <sup>2</sup> Ам. пат. 2393000, 1946; Chem. Abstr., 40, 2465 (1946). <sup>3</sup> А. П. Терентьев и А. Н. Кост, Сообщ. о науч. работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1950, № 4, 1 (1950). <sup>4</sup> А. Н. Кост, Уч. зап. МГУ, 6, в. 131, 37 (1950). <sup>5</sup> А. Ф. Бехли, ЖОХ, 21, 86 (1951). <sup>6</sup> Ам. пат. 2429392, 1947; Chem. Abstr., 42, 1964 (1948). <sup>7</sup> S. Bookman, Ber., 28, 3119 (1895).