

Н. В. СМЕРНОВА, А. П. СКОЛДИНОВ и член-корреспондент АН СССР
К. А. КОЧЕШКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА ТРИАЦИЛАЗОТА

Кетен тем труднее реагирует с аминами, чем меньше основность последних. Если анилин ацетируется кетеном уже на холоду в водной эмульсии (1), то ацетилирование нитроанилинов происходит весьма медленно даже при 140° (2). В литературе отсутствуют указания на возможность ацетилирования кетеном амидов карбоновых кислот, для которых, в результате влияния карбонильной группы, основность амино-группы еще более понижена.

Нами показано, что в присутствии каталитических количеств кислоты (H₃PO₄, H₂SO₄, бензолсульфокислоты и т. п.) кетен в мягких условиях реагирует с амидами кислот с образованием N-ацетил-замещенных амидов (3) в соответствии с уравнением (I). Таким путем нами были получены ацетилформилимид (выход 41,0% от теории), диацетилимид (66,0%), N-метилдиацетилимид (85,4%), N-фенилдиацетилимид (78,1%), ацетилпропионилимид (47,8%), ацетилбензоилимид (51,2%), ацетилкарбозтоксиимид (87,8%) и N-фенилацетилкарбометоксиимид (33,7%).

Побочными продуктами реакции являются уксусный ангидрид и нитрил кислоты, соответствующий взятому амиду. Выделение диацетилимидов из реакционной смеси проще всего достигается фракционированием в вакууме.



Дальнейшим действием кетена на диацетилимид в присутствии кислоты (или действием избытка кетена на ацетамид) можно ввести в диацетилимид еще одну ацетильную группу (уравнение (II)). В результате получается вещество, представляющее собой бесцветную жидкость, перегоняющуюся без значительного разложения в вакууме, т. кип. 90—91°/13 мм, и застывающую при охлаждении в кристаллы, т. пл. 8°. Это вещество, содержащее, по данным анализа, три ацетильных группы на один атом азота, является представителем нового класса соединений типа триацилазота * N(COR)₃ (где R — алифатический радикал), о котором в литературе имелись лишь ошибочные и противоречивые данные.

Во всей справочной и учебной литературе описан триацетамид (CH₃CO)₃N с т. пл. 78° (4), образующийся, по данным Вихельхауса, при взаимодействии ацетонитрила с уксусным ангидридом (5). Но многочисленные опыты, проведенные нами в условиях, указанных Вихельхау-

* Полученные вещества названы нами соединениями типа триацилазота из-за того, что по своему химическому поведению они резко отличны от аминов, амидов или имидов.

сом, не привели к получению этого вещества, и единственным кристаллическим продуктом, изолированным из реакционной смеси, был диацетилимид, т. пл. 78°.

Вещество с т. пл. 8°, выделенное Бруннером в качестве промежуточного продукта в некоторых опытах получения диацетилимида действием циановокислого калия на уксусный ангидрид (6), по свойствам соответствовало веществу, полученному нами действием кетена на диацетилимид. Однако Бруннер придает ему строение О-ацетата лактимной формы диацетилимида.

Описана также неудачная попытка получения веществ типа диацетилкарбозоксизота, в результате которой Дильс пришел к выводу о полной неустойчивости подобных соединений (7).

Наши дальнейшие опыты показали, что действие кетена на амиды (или имиды) карбоновых кислот в присутствии следов минеральной кислоты является общим способом получения гомологов триацетилазота (8). Результаты этой части работы сведены в табл. 1.

Таблица 1

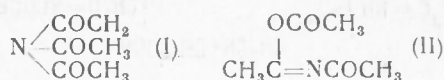
Соединения типа триацетилазота, полученные действием кетена на амиды или имиды карбоновых кислот

Полученные триацетилазоты $N(COR)_2$	Выход в %, считая на амид или имид	Т. кип. в °/мм	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		N %	
					найд.	выч.	найд.	выч.
Формилдиацетилазот $(CH_3CO)_2NCHO$	24,8**	66/6	1,1850	1,4515	29,45	29,26	11,07	10,85
Триацетилазот $(CH_3CO)_3N$	54,2* 86,8**	90—91/13	1,1313	1,4497	33,97	33,88	9,85	9,78
Диацетилпропионилазот $(CH_3CO)_2NCOC_2H_5$	21,6* 65,6**	93—95/10	1,1000 (22°)	1,4500 (22°)	38,35	38,49	9,17	8,92
Диацетил- <i>n</i> -бутирилазот $(CH_3CO)_2NCOC_3H_7$	18,3*	80—81/3	1,0610	1,4470	43,13	43,10	8,03	8,18
Диацетилизовалерилазот $(CH_3CO)_2NCOC_4H_9$	20,2*	91—93/5	1,0420	1,4470	47,45	47,71	7,56	7,57
Диацетил- <i>n</i> -капроилазот $(CH_3CO)_2NCOC_5H_{11}$	10,0*	104—106/4	1,0279	1,4500	52,02	52,35	7,18	7,03
Диацетилкарбозоксизот $(CH_3CO)_2NCOOC_2H_5$	81,8* 79,1**	80/4	1,1341	1,4405	40,31	40,13	8,11	8,09
Ацетилпропионилкарбозоксизот $(CH_3CO)(C_2H_5CO)NCOOC_2H_5$	72,2**	100/7	1,1072	1,4410	44,58	44,75	7,85	7,48
Ацетилдикарбозоксизот $(CH_3CO)N(COOC_2H_5)_2$	44,5**	119/10	1,1420 (17°)	1,4360 (17°)	46,44	46,40	6,66	6,89

* Триацетилазот получался действием кетена на амид кислоты.

** Триацетилазот получался действием кетена на соответствующий имид.

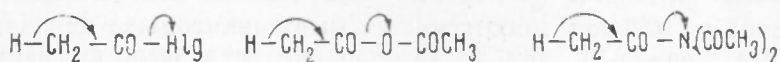
Существенное значение имел вопрос о строении полученных нами соединений, так как им могла быть приписана как структура (I) с равноправно связанными ацилами, так и структура O-ацетата лактимной формы диацетилимида (II):



Все соединения этого типа обладают резко выраженным ацилирующим действием. Например, триацетилазот легко ацетирует воду, спирты, амины, уксусную кислоту, ацетамид. Однако это не является доводом в пользу принятия структуры (II), для которой можно было ожидать значительной подвижности ацетильной группы, связанной через кислород. Дальнейшие исследования показали, что в случае наличия в молекуле триацетилазота различных ацилов ацилирует не только ацильная группа, введенная в молекулу последней. Этот факт может быть удовлетворительно объяснен только принятием структуры (I) с равноправно связанными ацилами*.

До настоящего времени было известно всего шесть полностью ацилированных элементов $\text{Ac}_n\text{Э}$. К ним относились галоидоангидриды кислот ($\text{Э} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}, n = 1$), ангидриды и тиоангидриды ($\text{Э} = \text{O}, \text{S}; n = 2$). Теперь к ним следует прибавить триацетилазоты $(\text{RCO})_3\text{N}$ — представители соединений того же типа для азота, элемента 5-й группы периодической системы. Этим определяется значение полученного нами нового класса азотистых соединений.

Дальнейшее изучение свойств триацетилазотов показало, что они обладают типичными свойствами ангидридов, например вступают в реакции переацилирования и выделяют кетен при нагревании (что свидетельствует об обратимости реакции их получения). Такое поведение не только триацетилазотов, но и других полностью ацилированных элементов может быть отнесено за счет повышенной поляризуемости сопряженной системы связей $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{Э}$, где $\text{Э} = \text{Hlg}, \text{O}, \text{N}^{**}$.



Повышенная поляризуемость ацилированных элементов определяет их химическое поведение — подвижность галоида в галоидоангидридах, реакции ацилирования, переацилирования, α -замещения, выделения кетена, диспропорционирования (для соединений, содержащих различные ацилы при $n > 1$) и т. п.

Механизм взаимодействия кетена с амидами кислот не может считаться окончательно установленным. Можно предположить, что в присутствии серной кислоты равновесие между лактамной и лактимной формами амида (соответственно диацетилимида) сдвигается в сторону образования лактимной формы, которая затем ацетируется кетеном (или ацетилсерной кислотой) по кислороду. O-ацетат лактимной формы, будучи совершенно неустойчивым, в момент образования претерпевает два параллельно идущие превращения: а) изомеризуется в N-ацетильное производное и б) распадается на нитрил и уксусную кислоту:

* Независимое подтверждение этого положения было получено из анализа спектра комбинационного рассеяния света триацетилазота, проведенного Д. Н. Шигориным. Было показано, что в молекуле этого соединения присутствуют три группы $\text{C}=\text{O}$ (по данным измерения интенсивности) и отсутствует группировка $-\text{C}=\text{N}-$, что исключает структуру O-ацетата лактимной формы (II).

** Системы с аналогичным, но более резко выраженным сопряжением $\text{M}-\text{C}=\text{C}-\text{X}$, где M — металл, $\text{X} = -\text{Hlg}, -\text{OH}, =\text{O}$, детально изучены А. Н. Несмеяновым и его школой, высказавшими и развившими общую концепцию электромерного σ - и σ^* -сопряжения (9).

