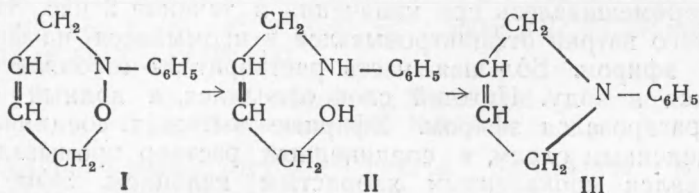


Ю. А. АРБУЗОВ и А. А. ФУФАЕВ

### СИНТЕЗ 1-АРИЛ- $\Delta^3$ -ПИРРОЛИНОВ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 V 1952)

Изучение методов получения 1-арил- $\Delta^3$ -пирролинов началось сравнительно недавно. Браун и Лемке (1) пытались получить 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролин действием анилина на 1,4-дибромбутен-2. Однако выделить из продуктов реакции 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролин им не удалось. Ю. А. Арбузовым (2) было найдено, что при восстановлении 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина I цинковой пылью и ледяной уксусной кислотой образуется 4-фениламинобутен-2-ол-1 II, который при нагревании с раствором хлористого цинка в ледяной уксусной кислоте превращается в 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролин III.



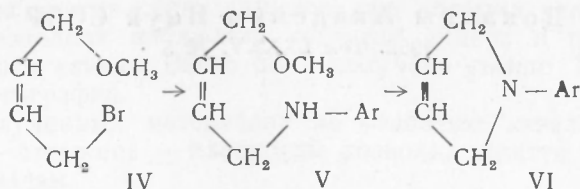
Этим же методом из 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина был получен 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролин (3) и из 2-*o*-толил-3,6-дигидроортоксазина был получен 1-*o*-толил- $\Delta^3$ -пирролин (4).

Ю. А. Арбузовым и М. М. Гарбург (5) исследовалась реакция восстановления 1-фенилпиррола цинковой пылью в кислой среде с целью получения 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролина, однако получить таким путем 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролин не удалось.

Ю. К. Юрьев и сотр. (6) нашли, что при совместной каталитической дегидратации *цис*-бутен-2-диола-1,4 и анилина над окисью алюминия получается смесь 1-фенилпиррола и 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролина.

В настоящей статье мы сообщаем о новом методе синтеза 1-арил- $\Delta^3$ -пирролинов, который проводился нами следующим путем\*. Бромированием бутадиена-1,3 получался 1,4-дибромбутен-2. Из 1,4-дибромбутена-2 и метилата натрия были приготовлены 1-бром-4-метоксибутен-2 IV, который при взаимодействии с первичными ароматическими аминами превращался в 1-ариламино-4-метоксибутены-2 V. При нагревании последних с концентрированной бромистоводородной кислотой были получены 1-арил- $\Delta^3$ -пирролины VI.

\* Возможность получения нижеуказанным путем 1-арил- $\Delta^3$ -пирролинов была показана еще в 1949 г. Щитовым.



Этим методом нами были синтезированы 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролин и 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролин. При окислении 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролина и 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролина хлорным железом в кислой среде были получены 1-фенилпиррол и, соответственно, 1-*n*-толилпиррол.

### Экспериментальная часть

Получение 1,4-дибромбутена-2. Бромирование бутадиена-1,3 проводилось при  $-5-0^\circ$  в хлороформном растворе при механическом перемешивании. Полученный 1,4-дибромбутен-2 после перекристаллизации из петролейного эфира имел т. пл.  $52-53^\circ$ .

Получение 1-бром-4-метоксибутена-2. В двугорлую круглодонную колбу емкостью 750 мл, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором и обратным шариковым холодильником, помещалось 107 г (0,5 мол.) 1,4-дибромбутена и 130 мл абсолютного эфира. Колба нагревалась на водяной бане, и к кипящему раствору дибромид в течение 2 час. добавлялся через обратный холодильник из капельной воронки раствор метилата, натрия, приготовленный из 11,5 г (0,5 г-ат.) металлического натрия и 160 мл абсолютного метилового спирта. После окончания добавления раствора метилата натрия смесь перемешивалась при кипячении в течение 2 час. Затем осадок бромистого натрия отфильтровывался и промывался на фильтре абсолютным эфиром. Большая часть растворителя отгонялась, а остаток выливался в воду. Нижний слой отделялся, а водный слой дважды экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки соединялись с ранее отделенным слоем, и соединенный раствор промывался водой и высушивался прокаленным хлористым кальцием. Эфир отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 33,8 г (выход 41,2% теории) 1-бром-4-метоксибутена-2 с такими константами: т. кип.  $82-84^\circ$  при 35 мм,  $d_4^{20}$  1,3578;  $n_D^{20}$  1,4836;  $MR$  34,75; вычислено для  $C_5H_9OBr$  34,23.

Найдено %: Br 48,10  
 $C_5H_9OBr$ . Вычислено %: Br 48,42

Литературные данные (7): т. кип.  $54,5-56,5^\circ$  при 10 мм;  $d_4^{20}$  1,370;  $n_D^{20}$  1,4882.

Получение 1-фениламино-4-метоксибутена-2. Опыт 1. В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещалось 70 г (0,75 мол.) свежеперегнанного анилина и в течение 20 мин. добавлялось из капельной воронки при перемешивании 24,7 г (0,15 мол.) 1-бром-4-метоксибутена-2. Наблюдалось сильное разогревание и выделение бромистоводородной соли анилина. Затем колба с реакционной смесью снабжалась воздушным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 час. Смесь охлаждалась и добавлялось 250 мл разбавленной соляной кислоты (1:1). Солянокислый раствор извлекался эфиром и подщелачивался 40% раствором едкого натра. Выделившееся масло отделялось, а водный слой экстрагировался эфиром. Эфирный экстракт соединялся с ранее отделенным маслом, и раствор высушивался плавленым едким кали. Эфир отгонялся, а оста-

ток фракционировался в вакууме. Получено 16,0 г (60,0% теории) 1-фенил-амино-4-метоксибутена-2 со следующими константами: т. кип. 130—132°; при 4 мм;  $d_4^{20}$  1,0198;  $n_D^{20}$  1,5567;  $MR$  55,92; вычислено для  $C_{11}H_{15}ON_4F$  54,18;  $EMR$  1,74.

Найдено %: N 7,90, 7,91  
 $C_{11}H_{15}ON$ . Вычислено %: N 7,84

1-фениламино-4-метоксибутен-2 представляет собой бесцветную густую жидкость, быстро желтеющую при стоянии.

Опыт 2. В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 750 мл, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником и капельной воронкой, помещался раствор 70 г (0,75 мол.) свежеперегнанного анилина в 150 мл абсолютного эфира. Раствор нагревался до кипения и в течение 30 мин. добавлялся из капельной воронки раствор 24,7 г (0,15 мол.) 1-бром-4-метоксибутена-2 в 100 мл абсолютного эфира. Затем смесь кипятилась в течение 9 час. После обычной обработки реакционной смеси было получено 12,0 г (45,6% теории) 1-фениламино-4-метоксибутена-2 с т. кип. 129—132° при 4 мм.

Получение 1-*n*-толиламино-4-метоксибутена-2. В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещалось 52 г (0,48 мол.) свежеперегнанного *n*-толуидина. К расплавленному *n*-толуидину в течение 30 мин. при перемешивании добавлялось из капельной воронки 20,0 г (0,12 мол.) 1-бром-4-метоксибутена-2. Наблюдалось сильное разогревание смеси и образование бромистоводородного *n*-толуидина. Колба снабжалась воздушным холодильником и нагревалась на кипящей водяной бане в течение 4 час. Дальнейшая обработка проводилась по методике, описанной выше. Получено 13,1 г (выход 57,1% теории) 1-*n*-толиламино-4-метоксибутена-2 с такими константами: т. кип. 143—145° при 5 мм;  $d_4^{20}$  1,0089;  $n_D^{20}$  1,5500;  $MR$  60,39; вычислено для  $C_{12}H_{17}ON_4F$  58,79;  $EMR$  1,60

Найдено %: N 7,61, 7,61  
 $C_{12}H_{17}ON$ . Вычислено %: N 7,32

1-*n*-толиламино-4-метоксибутен-2 — густая бесцветная жидкость, быстро желтеющая при стоянии.

Получение 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролина. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещался раствор 17,7 г (0,1 мол.) 1-фениламино-4-метоксибутена-2 в 90 мл 43% бромистоводородной кислоты. Раствор кипятился в течение 8 час. Затем смесь охлаждалась, добавлялся 40% раствор едкого натра до щелочной реакции, и 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролин отгонялся с водяным паром, отсасывался, промывался водой и высушивался. Выход 8,1 г (55,9 % теории). После двух перекристаллизаций из метилового спирта т. пл. 100—101°. 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролин представляет собой бесцветные чешуйчатые кристаллы с перламутровым блеском, обладающие характерным запахом.

Смешанная проба с 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролином (т. пл. 100,5—101,5°), полученным из 2-фенил-3,6-дигидроортоксазина, расплавилась при 100—101°.

Литературные данные: (2) т. пл. 101—102°; (8) т. пл. 101—102°; (6) т. пл. 100—101°.

Окисление 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролина в 1-фенилпиррол. К раствору 1,45 г (0,01 мол.) 1-фенил- $\Delta^3$ -пирролина в 30 мл разбавленной соляной кислоты добавлялся раствор 6,5 г (0,025 мол.) шестиводного хлорного железа в 25 мл воды. Через 2 часа 1-фенилпиррол отгонялся с водяным паром. Получено 0,65 г (44,9% теории) 1-фенилпиррола с т. пл. 58—60°. После возгонки т. пл. 60,5—61,5°. Смешанная проба с 1-фенилпирролом (т. пл. 60,5—61,5°), приготовленным из слизевокислого анилина, расплавилась без депрессии.

Литературные данные: <sup>(9)</sup> т. пл. 61—62°; <sup>(5)</sup> т. пл. 61—62°; <sup>(10)</sup> т. пл. 60—61°.

Получение 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролина. Раствор 9,6 г (0,05 мол.) 1-*n*-толиламино-4-метоксибутена-2 в 50 мл 43% бромистоводородной кислоты кипятился в течение 8 час. Затем смесь охлаждалась, подщелачивалась 40% раствором едкого натра, и 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролин отгонялся с водяным паром, отфильтровывался, промывался водой и высушивался. Выход 3,6 г (45,0% теории). После двух перекристаллизаций из метилового спирта т. пл. 92—93°. 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролин — бесцветные кристаллы с характерным запахом.

Смешанная проба с 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролином (т. пл. 92—93°), полученным из 2-*n*-толил-3,6-дигидроортоксазина, расплавилась без депрессии.

Литературные данные: <sup>(3)</sup> т. пл. 92—93°.

Окисление 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролина в 1-*n*-толилпиррол. К раствору 1,59 г (0,01 мол.) 1-*n*-толил- $\Delta^3$ -пирролина в 30 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) добавлялся раствор 6,5 г (0,025 мол.) шестиводного хлорного железа в 25 мл воды. Через 2 часа 1-*n*-толилпиррол отгонялся с водяным паром. Получено 1,12 г (70,0% теории) 1-*n*-толилпиррола с т. пл. 81—82°. После возгонки т. пл. 81,5—82,5°. Смешанная проба с 1-*n*-толилпирролом (т. пл. 81,5—82,5°), приготовленным из слезовокислого *n*-толуидина, расплавилась без депрессии.

Литературные данны: <sup>(11)</sup> т. пл. 82°; <sup>(9)</sup> т. пл. 79—79,5°; <sup>(9)</sup> т. пл. 82—83°; <sup>(10)</sup> т. пл. 82—82,5°.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Braun, G. Lemke, Ber., 55, 3537 (1922). <sup>2</sup> Ю. А. Арбузов, ДАН, 63, 531 (1948). <sup>3</sup> Ю. А. Арбузов, ДАН, 78, 59 (1951). <sup>4</sup> Ю. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 459 (1951). <sup>5</sup> Ю. А. Арбузов, М. М. Гарбург, Уч. зап. МГУ, в. 132, 174 (1950). <sup>6</sup> Ю. К. Юрьев, И. К. Коробицина, Р. Д. Бен-Якир, Л. А. Савина, П. А. Акишин, Вестн. МГУ, № 2, 37 (1951). <sup>7</sup> Ch. D. Hurd, G. W. Fowler, J. Am. Chem. Soc., 61, 249 (1939). <sup>8</sup> V. Wichterle, Collect. Trav. Chim Tchecosl., 12, 292 (1947). <sup>9</sup> Ю. К. Юрьев, ЖОХ, 7, 267 (1937), <sup>10</sup> H. Kofod, L. E. Sutton, J. Jackson, J. Chem. Soc., 1952, 1467. <sup>11</sup> A. Pictet, Ber., 37, 2792 (1904).