

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и М. А. ВОЛОДИНА

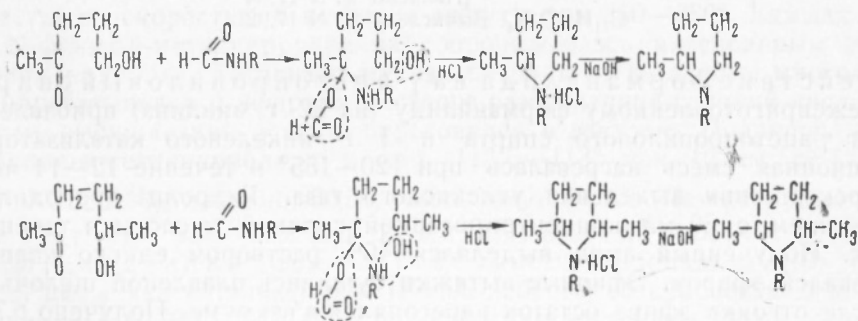
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФОРМАМИДА И ЕГО N-ЗАМЕЩЕННЫХ
С НЕКОТОРЫМИ γ -КЕТОСПИРТАМИ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 16 XII 1952)

Реакция гидроаминирования γ -кетоспиртов привлекла наше внимание как возможный путь перехода к пирролидиновым основаниям и от последних к соответствующим гомологам пиррола. Объектами в нашем исследовании послужили γ -ацетопропиловый и вторичный γ -ацетобутиловый спирты.

Исследование показало, что гидроаминирование γ -ацетопропилового и вторичного γ -ацетобутилового спиртов сопровождается одновременным замыканием цикла за счет двух функциональных групп NH_2 и OH , находящихся в положении 1,4, с образованием гомологов пирролидина. Так, при реакции ацетопропилового спирта с формамидом и форманилидом были получены α -метилпирролидин (I) и N-фенил- α -метилпирролидин (II), а из вторичного γ -ацетобутилового спирта аналогично были получены 2,5-диметилпирролидин (III) и N-фенил-2,5-диметилпирролидин (IV).

Процесс образования гомологов пирролидина в соответствии с литературными указаниями (1, 2) можно представить следующим образом:



Полученные гомологи пирролидина были подвергнуты дегидрированию на Pd-асбесте. Во всех случаях дегидрирование шло при 300—400° с образованием соответствующих гомологов пиррола. Таким образом были получены: α -метилпиррол, N-фенил- α -метилпиррол, 2,5-диметилпиррол и N-фенил-2,5-диметилпиррол.

Экспериментальная часть

Ацетопропиловый спирт был получен конденсацией натрий-ацетоуксусного эфира с окисью этилена и последующим декарбонированием полученного лактона (3). Т. кип. 114—115° при 30 мм;

n_D^{20} 1,4395; d_4^{20} 1,0068; MR_D найдено 26,69, вычислено 26,82. (Литературные данные (3): т. кип. 115—116° при 30 мм; n_D^{20} 1,439.)

Вторичный γ -ацетобутиловый спирт получался, по аналогии с ацетопропиловым спиртом, сначала с выделением лактона, как описано в литературе (4), а затем эта стадия миновалась. К раствору натрийацетоуксусного эфира, полученному из 400 мл абсолютного спирта, 21,6 г натрия и 130 г ацетоуксусного эфира, прибавляли при охлаждении и хорошо перемешивании 58 г окиси пропилена. Реакционную смесь оставляли на ночь, после чего спирт отгонялся с водоструйным насосом, а остаток разлагался 20% уксусной кислотой. Полученный α -ацето- γ -валеролактон высаливался, извлекался эфиром, сушился прокаленным сульфатом натрия и перегонялся. Перегнанный α -ацето- γ -валеролактон декарбоксилировался 7% соляной кислотой. Получено 48 г (66,5% от теоретического). Константы полученного продукта соответствуют литературным данным.

В последующих опытах лактон не выделялся, остаток после отгонки спирта смешивался с 7% соляной кислотой до кислой реакции на конго и нагревался на водяной бане в течение 2—3 час. до прекращения выделения углекислого газа. Вторичный γ -ацетобутиловый спирт высаливался поташом, извлекался эфиром, сушился плавным поташом и перегонялся. Выход вторичного γ -ацетобутилового спирта при этом повышался до 72%. Т. кип. 60—61° при 4 мм; n_D^{20} 1,4328; d_4^{20} 0,9634; MR_D найдено 31,31, вычислено 31,44. (Литературные данные (4): т. кип. 79—82° при 16 мм; n_D^{25} 1,4312; d_4^{25} 0,9626.)

Действие формамида на γ -ацетопропиловый спирт. 20,4 г ацетопропилового спирта, 60 г формамида и 2 г никелевого катализатора нагревались в течение 10—12 час. при 110°. По мере ослабления тока выделяющегося углекислого газа температура повышалась до 160°. Продукт реакции гидролизовался кипячением со 100 мл концентрированной соляной кислоты в течение 3 час. α -метилпирролидин выделялся 40% раствором едкого кали, извлекался эфиром, сушился плавной щелочью и перегонялся. Получено 2,5 г α -метилпирролидина (I) с т. кип. 93—95° при 742 мм. Т. пл. пикрата: 88,5—89,5°.

{Найдено %: N 17,84
 $C_{11}H_{14}O_7N_4$. Вычислено %: N 17,92

Действие форманилида на γ -ацетопропиловый спирт. К свежеприготовленному форманилиду (из 32 г анилина) прибавлено 10,2 г γ -ацетопропилового спирта и 1 г никелевого катализатора. Реакционная смесь нагревалась при 120—155° в течение 12—14 час. до прекращения выделения углекислого газа. Гидролиз проводился кипячением с 50 мл концентрированной соляной кислоты в течение 3 час. Полученный амин выделялся 40% раствором едкого кали и извлекался эфиром. Эфирные вытяжки сушились плавной щелочью, и после отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 6,7 г N-фенил- α -метилпирролидина с т. кип. 120—122° при 10 мм (42% от теории). n_D^{20} 1,5670; d_4^{20} 0,9976; MR_D найдено 51,41, вычислено 51,14. (Литературные данные (5): т. кип. 136—138° при 16 мм, d_0^0 1,011.) Пикрат: т. пл. 108—108,5°.

Найдено %: N 14,28; 14,44
 $C_{17}H_{18}O_7N_4$. Вычислено %: N 14,36

Действие формамида на вторичный γ -ацетобутиловый спирт. 11,6 г вторичного ацетобутилового спирта, 30 г формамида и 2 г никелевого катализатора нагревались при 110—120° в те-

чение 14 час. По мере ослабления тока выделяющегося углекислого газа температура повышалась до 150—155°. Гидролиз проводился кипячением с 50 мл концентрированной соляной кислоты. Получено 4,2 г 2,5-диметилпирролидина (III) с т. кип. 110—113° при 772 мм (42,4% от теоретического). n_D^{20} 1,4217; a_4^{20} 0,8144; MR_D найдено 30,95, вычислено 31,31. (Литературные данные (6, 7): т. кип. 106—108° при 746 мм; n_D^{15} 1,4357; $a_4^{12,3}$ 0,8185.) Пикрат (из воды): т. пл. 117—118°.

Найдено %: N 17,00; 17,12
 $C_{12}H_{16}N_4O_7$. Вычислено %: N 17,07

Действие форманилида на вторичный γ -ацетобутиловый спирт. Форманилид (из 32 г анилина), 11,6 г вторичного γ -ацетобутилового спирта и 2 г никелевого катализатора нагревались при 120—150° до прекращения выделения углекислого газа в течение 14—15 час. Гидролиз проводился кипячением с 50 мл концентрированной соляной кислоты. Амин выделялся 40% раствором едкого кали, извлекался эфиром, сушился и перегонялся в вакууме. Получено 1,8 г N-фенил-2,5-диметилпирролидина (IV) с т. кип. 122—124° при 6 мм (10% от теоретического). (Литературные данные (8): т. кип. 80—86° при 0,6 мм).

Найдено %: C 82,02; H 9,91
 $C_{12}H_{17}N$. Вычислено %: C 82,10; H 9,77

α -метилпиррол. 4 г свежеперегнанного α -метилпирролидина (I) были пропущены над катализатором (Pd на асбесте) со скоростью 5—6 капель в минуту при 280—300°. Катализат, желтоватая жидкость с характерным запахом, давал ярко выраженную пиррольную реакцию на основую лучинку. Катализат высушивался и фракционировался. Получено 1,6 г α -метилпиррола с т. кип. 146—148° при 749 мм; n_D^{20} 1,5025; a_4^{20} 0,9438; MR_D найдено 25,35, вычислено 25,57.

N-фенил- α -метилпиррол. 10 г свежеперегнанного N-фенил- α -метилпирролидина (II) были пропущены над катализатором (Pd на асбесте) со скоростью 6 капель в минуту при 350—380°. Каждая капля N-фенил- α -метилпирролидина сопровождалась интенсивным выделением водорода. Катализат, мутная бесцветная жидкость, многократно обрабатывался в эфирном растворе разбавленной соляной кислотой. После высушивания остаток перегонялся в вакууме. Получено 4,5 г N-фенил- α -метилпиррола с т. кип. 112,5—113° при 12 мм; n_D^{20} 1,5775; a_4^{20} 1,0315; MR_D найдено 50,50, вычислено 50,20. (Литературные данные (9): т. кип. 118—119° при 14 мм; n_D^{20} 1,5820; a_4^{20} 1,034.)

2,5-диметилпиррол. 3 г 2,5-диметилпирролидина (III) были пропущены над катализатором (Pd на асбесте) со скоростью 5 капель в минуту при 300°. При фракционировании катализата было получено 1,5 г 2,5-диметилпиррола с т. кип. 170—172° при 765 мм; n_D^{20} 1,5028; a_4^{20} 0,9344; MR_D найдено 30,07, вычислено 29,79. (Литературные данные: т. кип. 165°; n_D^{20} 1,5036; a_4^{20} 0,935.)

N-фенил-2,5-диметилпиррол. 2,5 г свежеперегнанного N-фенил-2,5-диметилпирролидина (IV) были пропущены над катализатором (Pd на асбесте) со скоростью 6 капель в минуту при 400°. Катализат представлял собой густую жидкость, частично закристаллизовавшуюся при охлаждении. Катализат промывался в эфирном растворе разбавленной соляной кислотой и перекристаллизовывался из метилового спирта. Получено 0,5 г N-фенил-2,5-диметилпиррола

с т. пл. 52—53°, что соответствует литературным данным для N-фенил-2,5-диметилпиррола.

Найдено %: С 84,09; Н 7,65
C₁₂H₁₃N. Вычислено %: С 84,14; Н 7,58

Лаборатория органической химии им. С. С. Наметкина
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
10 XII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Кост, А. П. Терентьев, Г. А. Швехгеймер, Изв. АН СССР, ОХН, **2**, 150 (1951). ² P. Smith, A. Macdonald, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1037 (1950). ³ И. Л. Кнулянец, Г. В. Челинцев, Е. Д. Осетрова, ДАН, **1**, 312 (1934). ⁴ R. Adams, A. Vanderwerf, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4368 (1950). ⁵ J. Markwalder, J. pr. Chem., (2), **75**, 353 (1907). ⁶ J. Eykman, Ber., **25**, 3071 (1892). M. Jong, J. Wibaut, Rec. trav. chim., **49**, 245 (1930). ⁸ W. Reppe, C. Schuster, E. Weiss, Амер. пат. 2421650 (1947). Ю. К. Юрьев, ЖОХ, **8**, 116 (1938).