

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

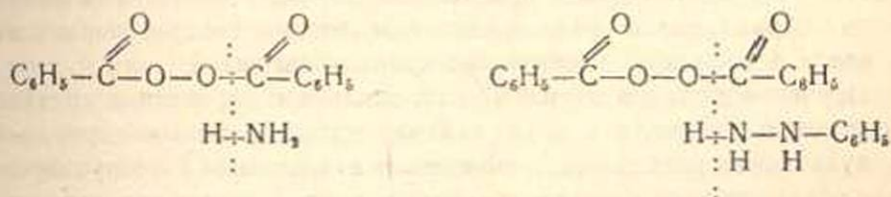
Член-корреспондент АН Армянской ССР С. П. Гамбарян
 и С. О. Сапонджян

Взаимодействие вторичных арил-алкиламинов
 с перекисями ацетила и бензоила

Ванино и Тиле [1] исследовали реакции перекиси бензоила с аммиаком и фенилгидразином. В первом случае продуктом реакции оказался бензойно-кислый аммоний, а во втором случае N-бензоил-фенилгидразин.

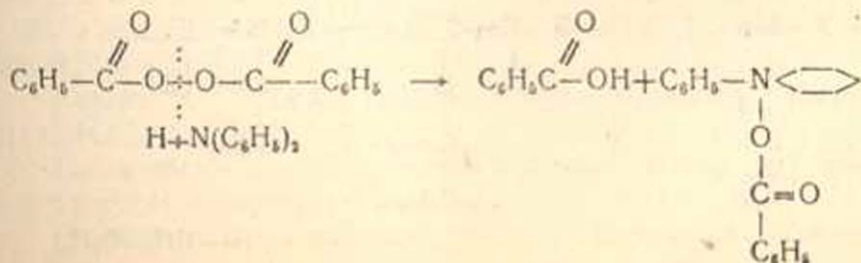
Гелиссен и Германс [2] получили бензамид взаимодействием перекиси бензоила с аммиаком.

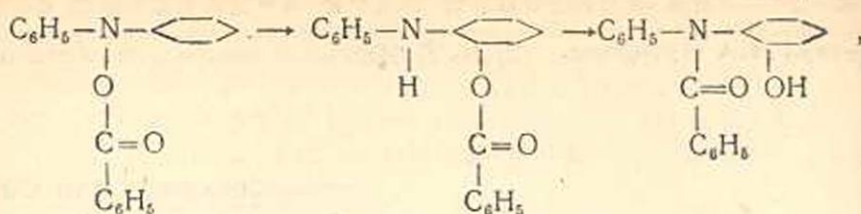
В этих реакциях перекись бензоила действует на аммиак и фенилгидразин как бензоилирующее средство, причем молекула его расщепляется не по месту перекисной связи:



Одним из нас [3] была проведена реакция перекисей ацетила и бензоила с дифениламином, причем было найдено, что молекулы перекисей разрываются по месту перекисной связи и образуются O-ацетил и соответственно O-бензоил-NN-дифенилгидроксиламины, которые, подвергаясь внутримолекулярным перегруппировкам, переходят в N-ацетил и N-бензоил-O-оксидифениламины.

Тогда же была предложена следующая схема реакции:





в дальнейшем подтвержденная на примерах взаимодействия перекиси бензоила со следующими вторичными алифатическими аминами: диэтиламином, дипропиламином, дибутиламином, дибензиламином и пиперидином [4]. Благодаря тому, что эти реакции не сопровождались последующими перегруппировками, могли быть изолированы соответствующие О-бензоил-N-диалкилгидроксиламины.

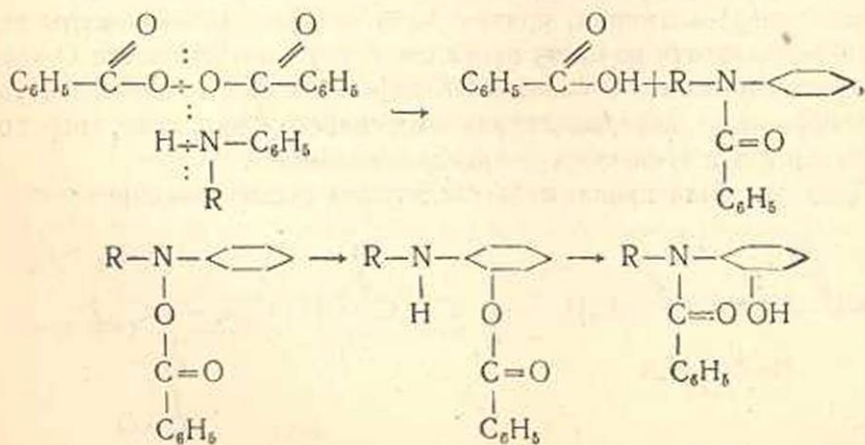
Аналогичные результаты были получены С. П. Гамбаряном и Л. З. Казаряном [5] при взаимодействии перекиси ацетила с диэтиламином, дипропиламином и пиперидином.

Взаимодействием перекиси бензоила с бензиламином С. П. Гамбарян, О. Я. Чалтыкян и А. Т. Бабаян получили О-бензоил-N-бензилгидроксиламин, показав тем самым, что и первичные амины реагируют с перекисями подобно вторичным аминам.

Наличие двух фенильных групп в дифениламин, как указано было выше, усложняет реакцию вторичными перегруппировками, которые не имеют места в случае алифатических аминов.

Представлялось интересным выяснить: будут ли иметь место вторичные перегруппировки при наличии в амине одной фенильной группы? С этой целью было исследовано взаимодействие перекисей ацетила и бензоила со вторичными арилалкиламинами.

Изучение реакции метил- и этил-авилина с перекисями ацетила и бензоила показало, что и при наличии одной фенильной группы в молекуле амина реакция сопровождается вторичными перегруппировками; образующиеся вначале производные гидроксиламина изомеризуются в N-алкил-N-ацил-О-аминофенолы:



Гидролизом N-этил-N-бензоил-O-аминофенола, образовавшегося при взаимодействии перекиси бензоила с этиланилином, был получен N-этил-O-аминофенол.

Взаимодействием метиланилина с перекисью бензоила получен N-метил-N-бензоил-O-аминофенол. Взаимодействием этиланилина с перекисью ацетила получен N-этил-N-ацетил-O-аминофенол.

Иное направление получила реакция метиланилина с перекисью ацетила. Нам не удалось получить ни N-метил-N-ацетил-O-аминофенола, ни O-ацетил-N-метил-N-фенилгидроксиламина; был получен с хорошим выходом N-метилацетанилид. Образование последнего можно объяснить аминлизом O-ацетил-N-метил-N-фенилгидроксиламина метиланилином, аналогично тому, как это имеет место в реакции бензиламина с перекисью бензоила [6].

Это объяснение нельзя, однако, считать окончательным, так как в ряду изученных нами до настоящего времени аминов, метиланилин является единственным амином, содержащим метильную группу. Для полного выяснения вопроса необходимо изучить взаимодействие перекиси ацетила с другими метилсодержащими аминами, что будет задачей дальнейших исследований.

Экспериментальная часть Этиланилин и перекись бензоила

К охлажденному до 0° раствору 6,05 г (50 м. моль) этиланилина в 50 г эфира было постепенно прибавлено 12,1 г (50 м. моль) тонко измельченной перекиси бензоила. Реакционная смесь нагрелась при этом до температуры кипения эфира и окрасилась в темно-красный цвет. В оставленной при комнатной температуре смеси перекись бензоила растворилась только после однодневного стояния. Реакционная смесь была обработана через двое суток. Для извлечения бензойной кислоты она вначале была взболтана с раствором двууглекислого натрия. Подкислением водного слоя 10%-ой соляной кислотой получено 8,17 г бензойной кислоты, что составляет 136% теоретического количества. Затем для извлечения N-бензоил-N-этил-O-аминофенола эфирный раствор был обработан 5%-ным раствором едкого натра. При этом получено 3,35 г (28% теоретического количества) вещества. Очищенный перекристаллизацией из метилового спирта (кипячение с животным углем) N-бензоил-N-этил-O-аминофенол представлял собой бесцветные кристаллы, плавящиеся при 167°.

Анализ

0,1070 г вещ.: 6,5 мл N_2 , $T=21,4^\circ$. $P=671$ мм; 0,12015 г вещ. 0,32833 г CO_2 , 0,7033 г H_2O .

Найдено %: C 74,52; H 6,55; N 6,15. $C_{15}H_{15}NO_2$. Вычислено %: C 74,68; H 6,22; N 5,81.

После обработки едким натром эфирный раствор был выпарен; получено 5,41 г смолистых веществ.

Повторные опыты показали, что в тех случаях, когда реакцион-

ная смесь обрабатывается непосредственно после проведения реакции или на следующий день, N-бензоил-N-этил-O-аминофенол получается с меньшим выходом. При увеличении продолжительности стояния реакционной смеси сверх двух дней (до трех суток) заметных изменений в выходе не наблюдалось.

Опыты, проведенные при 0° и при обыкновенной температуре, дали одинаковые результаты. Кроме того, реакция проводилась в подогреваемом эфиром растворе. В этом случае было взято 3 г (24,8 м. моль) этиланилина и 6 г (24,8 м. моль) перекиси бензоила. Реакционная смесь была обработана через 2 дня так же, как в описанном выше опыте. Получено 1,52 г N-бензоил-N-этил-O-аминофенола, что составляет 34% теоретического количества, 4,28 г бензойной кислоты (142% теории) и 2,05 г смолистых веществ.

Омыление N-бензоил-N-этил-O-аминофенола. 0,5 г очищенного N-бензоил-N-этил-O-аминофенола кипятились в течение 4 часов с 50 мл соляной кислоты уд. веса 1,19. Выделившиеся при охлаждении реакционной смеси кристаллы были отфильтрованы. Получено 0,18 г (70% теории) бензойной кислоты.

Из выпаренного на водяной бане фильтра получен солянокислый O-аминофенол, плавившийся при 220°, что соответствует литературным указаниям [7].

К солянокислому O-аминофенолу, с целью выделения свободного основания, было прибавлено рассчитанное количество едкого натра и продукт экстрагирован эфиром. После удаления эфира получено свободное основание, плавившееся при 104° [8].

Метиланилин и перекись бензоила

К охлажденному до -10° раствору 2 г (18,7 м. моль) метиланилина в 30 мл эфира в течение получаса постепенно прибавлено 4,52 г (18,64 м. моля) перекиси бензоила. Температура реакционной смеси поднялась при этом до 4°, и смесь окрасилась в темный цвет.

После четырехдневного стояния смесь была обработана концентрированным раствором двууглекислого натрия. При подкислении промывного раствора 10%-ной соляной кислотой получено 0,18 г бензойной кислоты.

Эфирный раствор был обработан затем 5%-ным раствором едкого натра. Щелочная вытяжка была нейтрализована соляной кислотой и экстрагирована эфиром. После удаления эфира получено 1,6 г (15% теоретического количества) N-бензоил N-метил-O-аминофенола с температурой плавления 159—160° [9].

Эфирный раствор, оставшийся после выделения продуктов реакции, был выпарен; получено 0,25 г смолистых веществ.

В опыте, проведенном при температуре 0°, из 2 г метиланилина и 4,5 г перекиси бензоила получено 16,5 г (38,86% теоретического количества) N-бензоил-N-метил-O-аминофенола, 2,35 г (103,54%) бензойной кислоты и 1,3 г смолистых веществ.

В аналогичном опыте, проведенном при комнатной температуре (18°), получено 0,6 г (15,15% теоретического количества) N-бензоил-N-метил-O-аминофенола, 2,2 г (96% теории) бензойной кислоты и 1,35 г смолистых продуктов. При обработке реакционной смеси после двухдневного стояния выхода были ниже.

Этиланилин и перекись ацетила

К эфирному раствору 2 г (16,62 м. моль) этиланилина был постепенно прибавлен эфирный раствор 3 г перекиси ацетила. Реакционная смесь была вначале охлаждена до -12° , но температура ее постепенно повысилась до $3-4^{\circ}$. Раствор окрасился в темно-красный цвет. После двухдневного стояния реакционная смесь была обработана раствором двууглекислого натрия до полного удаления уксусной кислоты. После этого эфирный раствор был обработан 10%-ным раствором углекислого натрия и затем — 5%-ным раствором едкого натра. При подкислении этих растворов 10%-ной соляной кислотой выделилось из первого раствора 0,45 г, а из второго — 0,25 г N-ацетил-N-этил-O-аминофенола. Всего получено 0,7 г (23,72% теоретического количества) вещества. Многократно перекристаллизованный из водного спирта N-ацетил-N-этил-O-аминофенол плавился при $129-130^{\circ}$.

Анализ:

0,1092 г вещ.: 0,2698 г, CO_2 ; 0,0718 г H_2O .

0,0678 г вещ.: 5,4 мл N_2 , $T=14^{\circ}$; $P=675$ мм.

Найдено %: C 67,389; H 2,98; N 8,35.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}_2$. Вычислено %: C 67,039; H 7,26; 7,82.

N-Ацетил-N-этил-O-аминофенол хорошо растворим в эфире, спирте и хлороформе, мало растворим в этилацетате и нерастворим в петролейном эфире.

При выпаривании эфирного раствора, освобожденного от уксусной кислоты и N-ацетил-N-этил-O-аминофенола, получено 9,95 г смолистых веществ.

Опыты с использованием больших количеств перекиси ацетила дали меньший выход N-ацетил-N-этил-O-аминофенола, а количество смолистых веществ увеличилось.

При проведении опытов в среде углекислого газа заметных изменений в выходах не наблюдалось.

Метиланилин и перекись ацетила

К охлажденному до -5° раствору 2 г (18,7 м. моль) метиланилина в 30 мл эфира постепенно прибавлен раствор 3 г перекиси ацетила в эфире. В течение реакции температура повысилась до 3° и смесь окрасилась в темно-красный цвет.

После трехдневного стояния смесь, для удаления уксусной кис-

лоты, была обработана двууглекислым натрием, а затем 5%-ным раствором едкого натра. Из последнего после подкисления соляной кислотой и экстрагирования бензолом получен N-метилацетанилид. Это же вещество получено при выпаривании основного эфирного раствора. Всего получено 2.52 г (90,64% теоретического количества). N-метилацетанилида с темп. плавления 98—99° [10].

Опыты, проведенные при -10° и 8° , привели к получению того же вещества. N-Метил-N-ацетил-O-аминофенола не удалось получить несмотря на изменение условий реакции (количество реагентов, температура и др.).

В ы в о д ы

1. Изучены реакции вторичных арил-алкиламинов с перекисями ацетила и бензоила.

Установлено, что образующиеся вначале содержащие фенильную группу производные гидроксиламина подвергаются перегруппировке, с образованием N-ацил-N-алкил-O-аминофенолов.

2. Получены и описаны новые соединения: N-бензоил-N-этил-O-аминофенол и N-ацетил-N-этил-O-аминофенол.

3. Показано, что при взаимодействии метиланилина с перекисью ацетила вместо ожидаемого N-ацетил-N-метил-O-аминофенола образуется метилацетанилид.

Поступило 26 V 1949.

Химический Институт
Академии Наук Армянской ССР.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. L. Vanino und E. Thiele—Ber., 29, 1725, 1896.
2. H. Gelissen und P. H. Hermans—Ber., 59, 3036, 1926.
3. S. P. Gambarjan—Ber., 42, 4003, 1909.
4. S. P. Gambarjan—Ber., 59, 1775, 1925.
5. С. П. Гамбарян и Л. З. Казарян.—Ж О Х XIV, 249, 1934.
6. Ս. Պ. Դամբարյան, Օ. Լ. Չամբրիկյան, Ա. Թ. Բաբայան.—Տեղեկագիր ՀՍՀՀ Գիտ. Ինստիտուտի, 1931 թ.
7. Lies Shedden—J. Chem. Soc., 83, 754, 1903.
8. Seidel—J. Pr. (2) 42, 449, Ann. 1890.
9. Raneom—J. Am. Chem. Soc., 23, 34, 1900.
10. Staedel—Ber. 1947, 1886; Hepp—Ber. 10, 328, 1877.

Ս. Պ. Ղամբարյան
Հայկական ՍՍՌ-ի ԳԱ քղրակից անդամ

Եվ Ս. Հ. Ստպոնջյան

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՐԻԼ-ԱԼԿԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԱՑԵՏԻԼԻ ԵՎ ԲԵՆԶՈԻԼԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Ուսումնասիրված են արիլ-և ալկիլ-երկրորդային ամինների ռեակցիաներն ացետիլի և բենզոիլի պերօքսիդների հետ:

Ցույց է տրված, որ ռեակցիայի ընթացքում ստացվող ֆենիլ խումբ պարունակող հիդրոքսիլամինի արտածյալները ենթարկվում են վերախմբավորման՝ առաջացնելով N-ացետիլ-N-ալկիլ-օրթո-ամինոֆենոլ:

2. Նկարագրված են հետևյալ նոր միացությունները՝ N-էթիլ-N-բենզոիլ-օրթո-ամինոֆենոլ և N-էթիլ-N-ացետիլ-օրթո-ամինոֆենոլ:

3 Պարզված է, որ մեթիլանիլինի և ացետիլի պերօքսիդի փոխազդեցությոնից սպասվող N-մեթիլ-N-ացետիլ-օրթո-ամինոֆենոլի փոխարեն ստացվում է N-մեթոլացետանիլիդ: