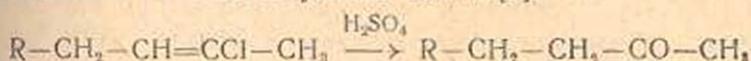


ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

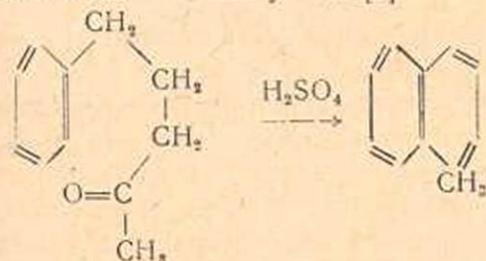
А. Т. Бабаян и студентка Н. П. Гамбарян

Получение β-(ариламино) бутанонов

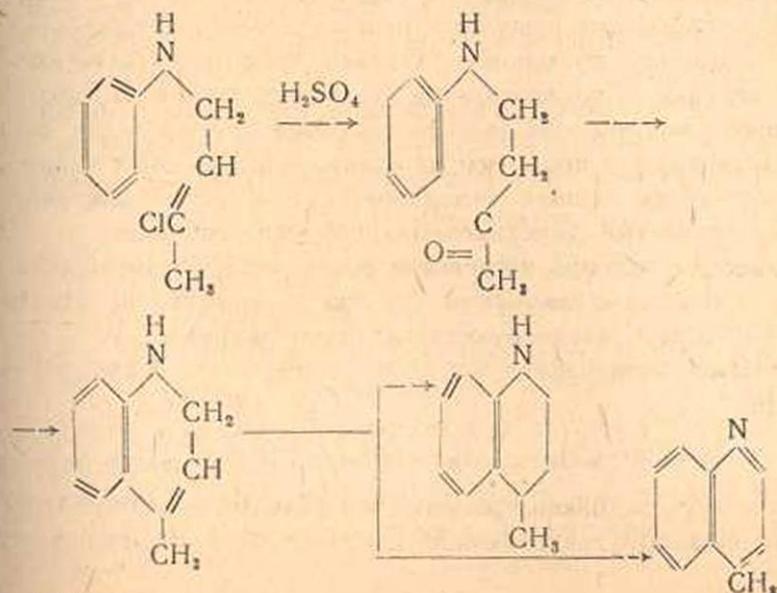
Производные 1,3-дихлорбутена-2 с атомом хлора у углерода с двойной связью, под действием концентрированной серной кислоты переводятся в соответствующие кетоны [1]:



С другой стороны, в литературе имеются указания о том, что ароматические кетоны с карбонильной группой в δ-положении к ядру в этих условиях легко циклизируются [2]:



Поэтому, при сернокислотном гидролизе N-(γ-хлоркритил)-ароматических аминов можно было ожидать образования производных хиволина:

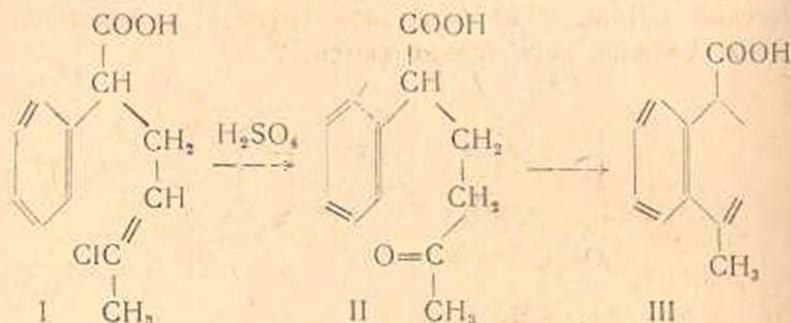


Действительно, согласно М. Т. Дангяну и М. Х. Ованесян [3], при обработке серной кислотой γ -хлоркротиланилина, который описывается ими как неперегоняющаяся жидкость, образуется γ -метилхинолин почти с количественным выходом.

Однако, вопреки утверждению Дангяна и Ованесян, в результате сернокислотного гидролиза N -(γ -хлоркротил)анилина нами был получен (с выходом в 73% теоретического) соответствующий кетон, а не лепадин. В продуктах реакции нам удалось обнаружить только лишь следы лепадина.

Аналогичные результаты были получены и при сернокислотном гидролизе четырех других полученных нами N -(γ -хлоркротил)ароматических аминов.

При сернокислотном гидролизе фенил- γ -хлоркротилуксусной кислоты [1] Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян [4], вместо ожидаемого продукта циклизации—производного нафталина (II), получили α -фенил- γ -ацетилмасляную кислоту (III):



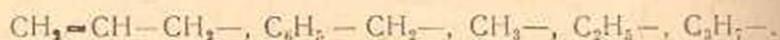
Они объяснили это влиянием карбоксильной группы у α -углеродного атома боковой цепи.

Исходные N -(γ -хлоркротил)-производные ароматических аминов мы попробовали получить непосредственным взаимодействием аминов с 1,3-дихлорбутеном-2. Однако, даже при значительном избытке анилина, нам вначале не удавалось избежать образования ди-(хлорбутенил)анилина (*o*-, *p*-толуидин и *p*-анизидин оказались менее активными и продукты их взаимодействия были чище).

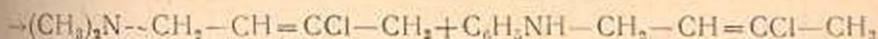
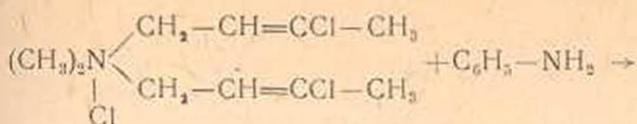
Поэтому мы решили использовать в качестве алкилирующего средства хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний.

Известно, что при нагревании солей четырехзамещенных аммонийных оснований с аммиаком [5] или с аминами [6] отщепляется галоидный алкил, алкилирующий исходный амин.

Легкость отщепления алкилов уменьшается в следующем порядке [6]:



Поэтому следовало ожидать, что реакция анилина с хлористым диметил-ди-(хлорбутенил)-аммонием пойдет в следующем направлении:



Действительно, при нагревании вышеназванной четырехзамещенной аммонийной соли с анилином и его гомологами образуются соответствующие хлорбутениламинны с 80—95% выходом (см. табл. 1).

Как уже было сказано, в результате сернокислотного гидролиза N -(γ -хлоркротил)ароматических аминов были получены соответствующие β -ариламинобутаноны (см. табл. 2). Ввиду того, что температуры кипения полученных кетонов и исходных хлорбутениламинны близки, очищать кетоны перегонкой было затруднительно. Поэтому выхода кетонов определялись через семикарбазон.

Описание опытов

Получение N -(3-хлорбутенил)анилина

Необходимый для алкилирования аминов хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний получался следующим путем:

К эквимолекулярному количеству диметилхлорбутениламина при постоянном перемешивании и охлаждении водой постепенно добавлялся 1,3-дихлорбутен-2. Реакция протекает очень бурно. Реакционная смесь полностью затвердевает. Полученный таким образом хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний непосредственно вводился в реакцию.

а. Смесь 129,2 г (0,5 моля) хлористого диметил-ди-(3-хлорбутенил)аммония и 93 г (1 моля) анилина нагревалась в течение 5 ч. при 140—150° на масляной бане. К охлажденной реакционной смеси добавлено 50 г раствора едкого натра. Верхний слой отделен, высушен, дважды перегнан.

Получено: 53 г (80%) диметилхлорбутениламина, 47,5 г невошедшего в реакцию анилина и 73 г (80%) маслянистой жидкости, кипящей при 148—149° (13 мм), обладающей следующими свойствами:

$$d_4^{20} 1,103; n_D^{20} 1,5756; MR_D \text{ найдено } 54,482.$$

$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NClF}_4. \text{ Вычислено: } MR_D 52,778.$$

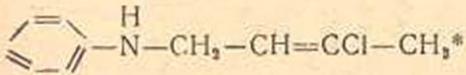
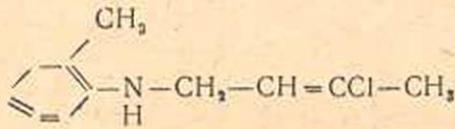
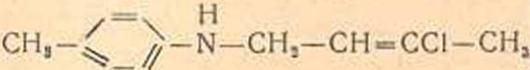
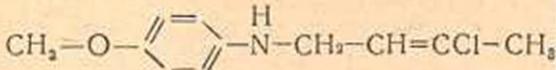
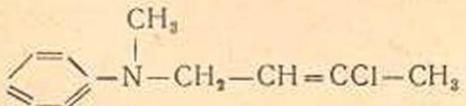
Определение хлора по Кариусу:

$$0,1191 \text{ г вец.: } 0,0927 \text{ г AgCl; } 19,19\% \text{ Cl.}$$

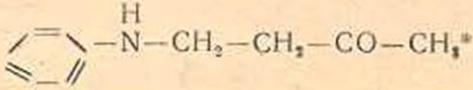
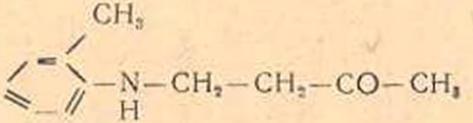
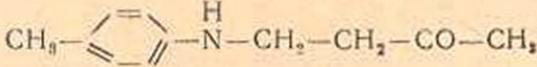
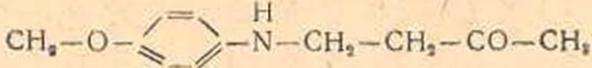
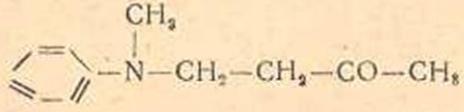
$$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NCl. Вычислено } \% \text{ Cl } 19,55.$$

б. К смеси 671,7 г (7,2 моля) анилина и 125 г (1 моль) 1,3-дихлорбутена-2 при перемешивании прибавлен раствор 40 г едкого натра. Реакционная смесь сильно разогрелась. Через два часа верхний слой отделен и дважды перегнан. Получено: 573 г не вошедшего в реакцию анилина и 148 г (78%) хлорбутениланилина.

Х л о р б у т е н и л а м и н ы

Ф о р м у л ы	Температура кипения	Уд. в. при 20°	n_D^{20}	MRD найдено	MRD вычисл.	Разница	Выход в %
	148—149 (13 мм)	1,103	1,5756	54,482	52,778	1,704	80
	143—144 (8 мм)	1,087	1,5689	59,0	57,396	1,604	95
	151—153 (11 мм)	1,0784	1,5639	58,959	57,396	1,563	96
	163—164 (7 мм)	1,1419	1,5696	60,745	58,924	1,821	90
	129—130 (7 мм)	1,0738	1,5665	59,4	57,7	1,7	97

* В литературе описано как непереговляющаяся жидкость [3].

Ф о р м у л ы	Температ. кипения	Температ. плавления	г. пл. семикар- базонов	Выход в % ^о / _о
	140—142 (6 мм)	36—38	166,5—167	73
	140—143 (14 мм)	—	162—162,5	77
	—	41—43	162,5—163	57
	—	—	150,5—151,5	30
	153—161 (14 мм)	—	162,5—163	56

* Описан в литературе как темнеющая на воздухе жидкость [7].

Получение N-метил-N-(3-хлорбутенил)анилина

а. Смесь 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди-(хлорбутенил)аммония и 21,4 г (0,1 моля) метиланилина нагревалась около 10 часов на масляной бане при 130—140°.

На следующий день смесь была обработана раствором едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и дважды перегнан.

Получено 20 г (75%) диметилхлорбутениламина, 3,8 г невошедшего в реакцию метиланилина и 32,1 г жидкости, кипящей при 129—130° (7 мм). d_4^{20} 1,0738; n_D^{20} 1,5665; MR_D найдено 59,4.

$C_{11}H_{14}NClF_4$. Вычислено: MR_D 57,7.

Определение хлора по Кариусу:

0,1143 г вещ.: 0,0795 г AgCl; 17,21% Cl.

$C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено %: Cl 18,16.

Выход N-метил-N-хлорбутенилаанилина, считая на взятое количество соли четырехзамещенного основания—около 83%, считая на израсходованное количество метиланилина—около 97%.

б. К смеси 32,1 г (0,3 моля) метиланилина и 40 г 1,3-дихлорбутена-2 прибавлен раствор 16 г едкого натра. Через два дня верхний слой отделен, высушен и дважды перегнан в вакууме. Получено 9,2 г невошедшего в реакцию метиланилина и 45,1 г метилхлорбутенилаанилина. Выход свыше 95%, считая на израсходованный метиланилин.

Получение N-хлорбутенил-о-толуидина.

Смесь 77,6 г (0,3 моля) хлористого диметил-ди-(хлорбутенил)аммония и 64,2 г (0,6 моля) о-толуидина нагревалась в течение 13 часов при 130—140°. Затем добавлен раствор 20 г едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и дважды перегнан.

Получено 35,7 г (85%) диметил-хлорбутениламина, 39,9 г о-толуидина и 45,9 г жидкости, кипящей при 143—144° (8,5 мм):

d_4^{20} 1,087; n_D^{20} 1,5689; MR_D найдено 59,0.

$C_{11}H_{14}NClF_4$. Вычислено: MR_D 57,396.

Определение хлора по Кариусу:

0,1096 г вещ.: 0,0817 г AgCl; 18,44% Cl.

$C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено: % Cl 18,16.

Выход хлорбутенил-о-толуидина, считая на соль четырехзамещенного основания, около 79%, считая на израсходованный о-толуидин—свыше 95%.

б. К смеси 64,2 г (0,6 моля) о-толуидина и 18,9 г (0,15 моля) 1,3-дихлорбутена-2 прибавлен раствор 8 г едкого натра. На следующий день верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 45,7 г

неводного в реакцию *o*-толуидина и 26,4 г (80% *N*-хлорбутенил-*o*-толуидина.

Получение *N*-хлорбутенил-*p*-толуидина

Смесь 77,6 г хлористого диметил-ди(хлорбутенил)аммония и 64,2 г *p*-толуидина нагревалась около 14 часов при 130—140°. Через день к реакционной смеси прибавлен раствор 20 г едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и перегнан.

Получено: 25,5 г (65%) диметил-хлорбутениламина, 39,2 г *p*-толуидина и 45,1 г маслянистой жидкости, кипящей при 151—153° (11 мм). d_4^{20} 1,0787; n_D^{20} 1,5639; MR_D найдено 58,959.

$C_{11}H_{14}NClF_4$. Вычислено: MR_D 57,396.

Определение хлора по Кариусу:

0,1125 г вещ.: 0,0828 г AgCl; 18,08% Cl.

$C_{11}H_{14}NCl$. Вычислено: % Cl 18,16.

Выход хлорбутенил-*p*-толуидина около 75%, считая на соль четырехзамещенного основания и около 96%, считая на израсходованный *p*-толуидин.

в. К смеси 64,2 г (0,6 моля) *p*-толуидина и 18,8 г (0,15 моля) 1,3-дихлорбутена-2 добавлен раствор 10 г едкого натра и 20 мл бензола (для растворения *p*-толуидина). Реакционная смесь время от времени перемешивалась. Через день верхний слой отделен, высушен и после отгонки бензола перегнан в вакууме. Получено 43,2 г *p*-толуидина и 21,7 (74%) хлорбутенил-*p*-толуидина.

Получение *N*-хлорбутенил-*p*-анизида

а. Смесь 51,7 г (0,2 моля) хлористого диметил-ди(хлорбутенил)аммония и 49,2 г (0,4 моля) *p*-анизида нагревалась в течение 12 часов при 130—140°. Через день прибавлен раствор 12 г едкого натра. Верхний слой отделен, высушен и перегнан.

Получено: 18,9 г (70%) диметил-хлорбутениламина, 32,3 г *p*-анизида и 28,6 г маслянистой жидкости, кипящей при 163—164° (6,5 мм).

d_4^{20} 1,1419; n_D^{20} 1,5698; MR_D найдено 60,745.

$C_{11}H_{14}NClO_2F_4$. Вычислено: MR_D 58,924.

Определение хлора по Кариусу:

0,1026 г вещ.: 0,0694 г AgCl; 16,74% Cl.

$C_{11}H_{14}NClO$. Вычислено: % Cl 16,78.

Выход хлорбутенил-*p*-анизида, считая на соль четырехзамещенного основания, 67,5%, на израсходованное количество *p*-анизида — 84%.

б. К смеси 49,2 г (0,4 моля) *p*-анизида и 12,5 г (0,1 моля) 1,3-дихлорбутена-2 прибавлен раствор 5 г едкого натра и 40 мл бензола.

Реакционная смесь время от времени перемешивалась. Через двое суток верхний слой отделен, высушен и перегнан. Получено 37,2 г *p*-аниидина и 18,4 г (90%) *N*-хлорбутенил-*p*-аниидина.

Получение 4-фениламинобутанона-2

К 36,3 г (0,2 моля) *N*-хлорбутениланилина постепенно прибавлено при постоянном перемешивании и охлаждении водой 46,5 мл (уд. в. 1,835) серной кислоты. Выделение хлористого водорода слабое. Время от времени перемешивая, смесь оставлена на 8 дней, после чего нейтрализована содой и экстрагирована эфиром. После высушивания и отгонки эфира осталось 31,5 г вещества; в нем 24,4 г (по семикарбазону) ожидаемого кетона (73% теоретического). Полученный кетон — кристаллическое вещество с т. пл. 36—38° и температурой кипения 140—142° (6 мм).

Элементарный анализ:

0,1034 г вещ.: 0,2775 г CO₂; 0,0766 г H₂O.

Найдено^{0/0}: С 73,14; Н 8,23;

C₁₀H₁₃NO. Вычислено^{0/0}: С 73,57; Н 8,03.

Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 166,5—167°.

Элементарный анализ:

0,1026 г вещ.: 0,2262 г CO₂; 0,0712 г H₂O.

Найдено^{0/0}: С 60,02; Н 7,71

C₁₁H₁₆N₄O. Вычислено^{0/0}: С 60,0; Н 7,27.

Получение 4-(фенил-метил-амино)бутанон-2

К 44,7 г (0,23 моля) метил-хлорбутениланилина постепенно прибавлено при перемешивании и охлаждении водой 50,3 мл концентрированной серной кислоты (уд. в. 1,835). Выделение хлористого водорода очень слабое. Время от времени перемешивая, реакционная смесь оставлена на 15 дней, после чего нейтрализована содой и экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 43 г, из коих 19,7 г кетона (по семикарбазону). Выход 55,7% теоретического. Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 162,5—163°.

Элементарный анализ:

0,1027 г вещ.: 27 мл N₂ (674 мм, 24,6°).

Найдено^{0/0}: N 24,19.

C₁₂H₁₈N₄O. Вычислено^{0/0}: N 23,93.

Получение 4-(*o*-толил-амино)бутанона-2

К 29,5 г (0,15 моля) хлорбутенил-*o*-толуидина постепенно прибавлено при перемешивании и охлаждении водой 35 мл крепкой серной кислоты. После 12 дней реакционная смесь нейтрализована содой и экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 26,5 г вещества, из коих 21,2 г кетона (по семикарбазону). Выход 77% теоретического. Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 162—162,5°.

Элементарный анализ:

0,0985 г вещ.: 23,4 мл N_2 (676 мм, 26°).

Найдено%: N 24,12.

$C_{12}H_{18}N_4O$. Вычислено%: N 23,93.

Получение 4-(*p*-толил-амино)бутанона-2

К 58,65 г (0,3 моля) N-хлорбутенил-*p*-толуидина добавлено, при охлаждении водой и перемешивании, 70 мл крепкой серной кислоты. Через 12 дней смесь нейтрализована содой, экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 47,7 г вещества, из них 39 г кетона (по семикарбазону). Выход 57% теоретического.

Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 162,5—163°.

Элементарный анализ:

0,1038 г вещ.: 24,8 мл N_2 (674 мм, 25°).

Найдено%: N 24,27.

$C_{12}H_{18}N_4O$. Вычислено%: N 23,93.

Получение 4-(*p*-анизидил)бутанона-2

К 16,1 г (0,076 моля) N-хлорбутенил-*p*-анизидина прибавлено, охлаждая водой и перемешивая, 17,5 мл крепкой серной кислоты. Через 16 дней смесь нейтрализована, экстрагирована эфиром. После отгонки эфира осталось 16,8 г вещества, из них 4,22 г кетона (по семикарбазону). Выход 30% теоретического количества.

Семикарбазон, дважды перекристаллизованный из спирта, плавится при 150,5—151,5°.

Элементарный анализ:

0,1035 г вещ.: 22,8 мл N_2 (676 мм, 25°).

Найдено%: N 22,44.

$C_{12}H_{18}N_4O_2$. Вычислено%: N 22,44.

Выводы

1. Хлористый диметил-ди-(хлорбутенил)аммоний при температуре 130—140° алкилирует анилин и его гомологи, давая соответствующие N-хлорбутениламины с выходом 80—95% теоретического.

2. Впервые получены N-(хлорбутенил)-*o*- и *p*-толуидины, N-(хлорбутенил)-*p*-анизидин и N-(хлорбутенил)-метилаанилин.

3. N-(хлорбутенил) анилин, описанный в литературе как неперегоняющаяся жидкость, имеет следующие константы:

$$t. к. 148-149^{\circ} (13 \text{ мм}); d_4^{20} 1,103; n_D^{20} 1,5756.$$

4. В результате сернокислотного гидролиза N-(хлорбутенил)-ароматических аминов получают соответствующие β -ариламино бутановы. При этом обнаружены только следы продуктов циклизации.

5. Получены четыре новых, не описанных в литературе, β -(ариламино) бутанона.

6. β -фениламино-бутанон, описанный в литературе как темнеющая на воздухе жидкость, на самом деле кристаллическое вещество с температурой плавления 36—38°.

Химический институт
Академии Наук Армянской ССР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян и М. Г. Тугерян—Изв.АН Арм. ССР, № 5—6, 37, 1944; Wichterle—Chem. Abs. 39, 1841^o, 1945; А. Т. Бабаян и А. Г. Терзян—ДАН Арм. ССР, IX.3.105, 1948.
2. Rapson и Robinson—J. Chem. Soc., 1538, 1935.
3. М. Т. Дангян и М. Х. Ованесян—ДАН Арм. ССР, VI, 3, 77, 1947.
4. Г. Т. Татевосян и А. Г. Варданян—ДАН Арм. ССР, IV, 4, 97, 1946.
5. J. Ripnow и E. Koch Ber., 29, 2850, 1897.
6. J. Braun, M. Kühn и O. Coll. Ber., 59, 2330, 1926.
7. Bayer—С. II, 1832, 1913.

Ա. Ք. Թարաշյան եւ ռ. Թանգուհի Ն. Պ. Ղամբարյան

 β -(ԱՐԻԼԱՄԻՆՈ)-ԲՈՒՏԱՆՈՆՆԵՐԻ ՍՏՄՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատութիւնը նվիրված է N-(γ -քլորբուտենիլ)-արիլամինների ծծմբաթթվական չիդրոլիզի սեպիցիայի ուսումնասիրութեանը: Մշակված է N-(γ -քլորբուտենիլ)-արիլամինների ստացման մի նոր եղանակ, որը կայանում է դիմեթիլ-դե-(γ -քլորբուտենիլ)-ամոնիումի քլորիդի և անիլինի ու նրա հոմոլոգների փոխազդեցութեան մեջ: Այս եղանակով, տեսականի 80—95% ելքերով առաջին անգամ ստացված են N-(γ -քլորբուտենիլ)-օրթո-և պարա-տոլուիլինները, N-(γ -քլորբուտենիլ)-պարա-անիլինները և N-(γ -քլորբուտենիլ)-մեթիլանիլինը: Ստացված է նաև

N-(γ-բլորբուտենիլ)-անիլին և ճշտված են նրա ֆիզիկական հատկութունները:

Հախռակ գրական որոշ տվյալների պարզված է, որ N-(γ-բլորբուտենիլ)-արիլամինների ձմբաթթվական հիդրոլիզի հիմնական պրոդուկտներն են՝ համապատասխան β-(արիլամինո)-բուտանոնները, և ոչ թե քիմիկոսի անհնցյալները, որոնք գոյանում են աննշան քանակությամբ, β-(արիլամինո)-բուտանոնների կլբերը կազմում են տեսականի 56—73%:

Այս եղանակով առաջին անգամ ստացված են օրթո-և պարա-տոլիլամինոբուտանոնները, պարա-անիլիլամինոբուտանոնը և մեթիլֆենիլամինո-բուտանոնը: Ստացված է նաև ֆենիլամինո-բուտանոնը և ճշտված են նրա ֆիզիկական հատկութունները: