

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Т. Бабаян и Н. П. Гамбарян

О механизме циклизации N-бутилариламинов в условиях гидратации

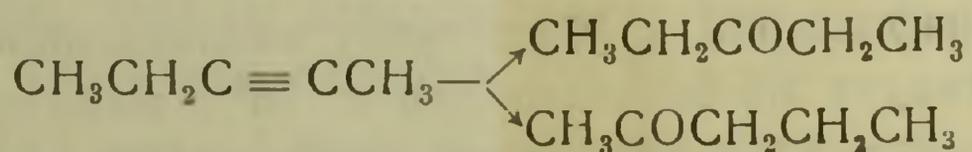
(Представлено Г. Х. Бунятяном 22 VII 1953)

В предыдущем сообщении было показано (1), что при нагревании N-бутиларанилина с серной кислотой и сернокислой ртутью в среде метанола образуется лепидин. Были приведены также косвенные доказательства промежуточного образования β-фениламинобутанона при этой реакции. Настоящее сообщение посвящено выяснению механизма циклизации N-бутилариламинов.

Для доказательства промежуточного образования β-фениламинобутанона при синтезе лепидина из N-бутиларанилина надо было подобрать такие условия реакции, при которых было бы возможно образование β-фениламинобутанона, но которые, в то же время, не способствовали бы дальнейшей его циклизации.

В литературе имеются указания на то, что гидратацию ацетиленовых соединений можно проводить и серной кислотой.

Так, например, Моват и Смит (2) осуществили гидратацию пентина-2 80% серной кислотой и получили с общим выходом 80% смесь диэтил- и метилпропилкетонов:

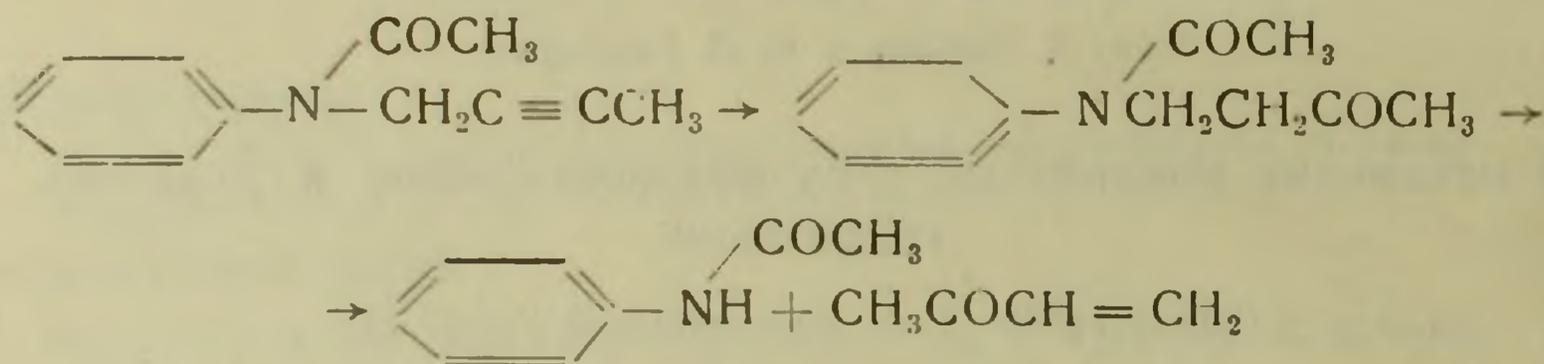


С другой стороны, нами было установлено, что β-ариламинобутаноны при продолжительном стоянии в присутствии концентрированной серной кислоты почти не изменяются (3).

Поэтому мы надеялись, что при гидратации N-бутиларанилина концентрированной серной кислотой нам удастся остановить реакцию на стадии β-фениламинобутанона. Опыты вполне оправдали наши ожидания. При обработке N-бутиларанилина концентрированной серной кислотой был получен с 50% выходом β-фениламинобутанон. Наряду с этим было показано, что β-фениламинобутанон при нагревании с серной кислотой и сернокислой ртутью в среде

метанола подвергается циклизации и образует с 24% выходом лепидин.

Кроме того, за промежуточное образование кетона при синтезе лепидина из N-бутиниланилина говорит то обстоятельство, что из N-ацетилбутиниланилина, продукт гидратации которого не циклизуется⁽⁴⁾, в условиях гидратации получается в основном ацетанилид. Образование последнего трудно себе представить иначе как через расщепление промежуточно образующегося β-(ацетил-фениламино)-бутанона:



Это направление реакции подтверждается следующими двумя опытами:

1. N-ацетилбутиниланилин под действием концентрированной серной кислоты образует с 38% выходом β-ацетилфениламинобутанон.

2. β-(ацетил-фениламино)-бутанон в условиях гидратации полностью расщепляется на ацетанилид и смолу метилвинилкетона.

В предыдущем сообщении⁽⁴⁾ было показано, что при взаимодействии ароматических аминов с соединениями, способными к отщеплению метилвинилкетона, образуются хинолиновые основания. В частности, при взаимодействии β-(ацетил-фениламино)-бутанона с β-нафтиламином был получен 5,6-бензолепидин.

Если отщепление ацетанилида от N-ацетилбутиниланилина в условиях гидратации происходит через промежуточное образование β-(ацетил-фениламино)-бутанона то, в вышеназванной реакции образования 5,6-бензолепидина из β-нафтиламина и β-(ацетил-фениламино)-бутанона, последний можно заменить N-ацетилбутиниланилином. Действительно, β-нафтиламин с N-ацетилбутиниланилином в условиях гидратации образует 5,6-бензолепидин с 16% выходом.

Все эти факты дают нам право утверждать, что образование хинолиновых оснований из N-бутинилариламинов^(1, 5) в условиях гидратации протекает через промежуточное образование β-ариламинобутанонов.

Образование хинолинового основания в условиях гидратации было осуществлено нами и на примере N-бутинил-α-нафтиламина. При этом был получен 7,8-бензолепидин с 30% выходом.

Так как температуры кипения 7,8-бензолепидина и не вошедшего в реакцию N-бутинил-α-нафтиламина близки, то разделять их перегонкой затруднительно. Поэтому для получения 7,8-бензолепидина в чистом виде мы воспользовались методом Цвета.

Таблица

| Количество серной кислоты на 0,1 моля бутиниланилина в мл | Количество сернокислой ртути на 0,1 моля -бутиниланилина в г | Концентрация серной кислоты в % | Продолжительность реакции в сутках | Выход в % |
|---|--|---------------------------------|------------------------------------|-----------|
| 10 | — | 97 | 5 | 7,3 |
| 22 | — | 97 | 5 | 52,5 |
| 22 | — | 97 | 1 | 55 |
| 22 | — | 92 | 5 | 43 |
| 22 | 1 | 97 | 5 | 55,5 |

Экспериментальная часть

N-ацетилбутиниланилин: смесь 38,3 г (0,264 моля) *N*-бутиниланилина и 35 г уксусного ангидрида нагревали 5 ч. на водяной бане. Затем обработали смесь раствором едкого натра, верхний слой отделили, высушили, дважды перегнали.

Получили 39,3 г (79%) маслянистой жидкости, кипящей при 139—141° (9 мм).

d_4^{20} 1,0632 n_D^{20} 1,542. Найдено MR_D : 55,675.

$C_{12}H_{13}NO$ $\left[\frac{\bar{3}}{\bar{3}} \right] \equiv$. Вычислено MR_D : 55,834.

0,1021 г вещ.: 8,8 мл N_2 (678 мм, 26°).

Найдено: N 7,98

$C_{12}H_{13}NO$. Вычислено: N 7,49.

N-бутинил- α -нафтиламин: 47 г (0,204 моля) *N*-(3-хлорбутенил)- α -нафтиламина, 21 г едкого кали, 60 мл этилового спирта и 15 мл полиэтиленгликоля нагревали около 17 ч. на водяной бане. К остатку после отгонки спирта добавили воды, аминный слой отделили, высушили и перегнали в вакууме.

Получили 33,5 г (84%) жидкости, кипящей при 173—174° (9 мм). Через некоторое время жидкость полностью закристаллизовалась. Кристаллы, дважды перекристаллизованные из смеси абсолютного спирта и изооктана, плавятся при 64,5—65°.

0,1014 г вещ.: 7,20 мл N_2 (678 мм, 19°).

Найдено %: N 7,40

$C_{14}H_{13}N$. Вычислено %: N 7,18.

Гидратация *N*-бутиниланилина серной кислотой: к 11,6 мл концентрированной серной кислоты постепенно прибавлено, при охлаждении и перемешивании, 7,3 г (0,05 моля) *N*-бутиниланилина. Через 6 дней смесь подщелачили и экстрагировали эфиром. Остаток после отгонки эфира закристаллизовался.

Получено 4,3 г (52,5%) светлых кристаллов с температурой плавления 36—38°. Смешанная проба с β -фениламинобутанолом, полученным сернокислотным гидролизом *N*-(3-хлорбутенил)-анилина,

плавится при той же температуре. Семикарбазон плавится при 166—167°. В смеси с семикарбазоном β -фениламинобутанона не дает депрессии.

Результаты некоторых опытов по выяснению влияния количества серной кислоты, ее концентрации, наличия сернокислой ртути и продолжительности реакции на выход β -фениламинобутанона приведены в табл.

Циклизация β -фениламинобутанона в условиях гидратации: смесь 1,63 г (0,01 моля) β -фениламинобутанона, 0,63 г нитробензола, 0,7 мл серной кислоты, 0,15 г окиси ртути и 6 мл метилового спирта нагревали 7 ч. на водяной бане. Остаток после отгонки спирта промыли эфиром, подщелачили и экстрагировали эфиром. К эфирной вытяжке добавили спиртовой раствор пикриновой кислоты. Получили 0,9 г (24,2%) пикрата лепидина, плавящегося при 211—212°. Смешанная проба не дала депрессии.

Расщепление N-ацетилбутиниланилина в условиях гидратации: смесь 18,7 г (0,1 моля) N-ацетилбутиниланилина, 1 г окиси ртути, 7 мл концентрированной серной кислоты и 30 мл метилового спирта нагревали 8 ч. на водяной бане. Остаток после отгонки спирта промыли эфиром, подщелачили и экстрагировали хлороформом. Нижний слой отделили, высушили и после отгонки хлороформа перегнали в вакууме.

Получили 7,9 г (58%) светлых кристаллов, плавящихся, после перекристаллизации из смеси хлороформа с петролейным эфиром, при 114—114,5°. Смешанная проба с ацетанилидом не дает депрессии. Кроме того, осталась смола, повидимому, метилвинилкетона.

Гидратация N-ацетилбутиниланилина серной кислотой: к 1,5 мл концентрированной серной кислоты постепенно прибавлено 0,93 г (0,005 моля) N-ацетилбутиниланилина. Через 6 дней реакционную смесь подщелачили и экстрагировали эфиром. К остатку после отгонки эфира добавили раствор семикарбазида.

Получено 0,47 г (38,5%) семикарбазона. Семикарбазон, после перекристаллизации из спирта, плавится при 177—177,5°. Смешанная проба с семикарбазоном β -(ацетил-фениламино)-бутанона плавится при той же температуре.

Расщепление β -(ацетил-фениламино)-бутанона в условиях гидратации: смесь 10,25 г (0,05 моля) β -(ацетил-фениламино)-бутанона, 3,2 г (0,025 моля) нитробензола, 0,7 г окиси ртути, 3,5 мл серной кислоты и 20 мл метилового спирта нагревали 7 ч. на водяной бане. Остаток после отгонки спирта промыли эфиром, подщелачили и экстрагировали хлороформом. Отогнав хлороформ, перегнали в вакууме.

Получили 0,8 г не вошедшего в реакцию β -(ацетил-фениламино)-бутанона и 3,6 г (53,2%) кристаллов, плавящихся, после перекристаллизации из хлороформа, при 114—114,5°. Смешанная проба с ацета-

нилидом не дает депрессии. Кроме того, осталась смола, повидимому, метилвинилкетона.

5,6-бензолепидин из β -нафтиламина и N-ацетилбутиниланилина: смесь 1,87 г (0,01 моля) N-ацетилбутиниланилина, 1,43 г (0,01) β -нафтиламина, 0,63 г нитробензола, 0,1 г окиси ртути, 1 мл серной кислоты, 25 мл метилового спирта нагревали 6 ч. на водяной бане. Остаток после отгонки спирта промыли эфиром, подщелачили и экстрагировали эфиром. К остатку после отгонки эфира прилили спиртовый раствор пикриновой кислоты.

Получили 0,6 г (16,2%) желтых кристаллов, плавящихся, после перекристаллизации из спирта, при 224—225°. Смешанная проба с пикратом 5,6-бензолепидина не дает депрессии.

7,8-бензолепидин из N-бутинил- α -нафтиламина: смесь 9,8 г (0,05 моля) N-бутинил- α -нафтиламина, 3,2 г нитробензола, 0,5 г окиси ртути, 3,5 мл серной кислоты и 20 мл метилового спирта нагревали 8 ч. на водяной бане. Остаток после отгонки спирта промыли эфиром, подщелачили и экстрагировали эфиром. После отгонки эфира осталось 10 г жидкости, из них 2,9 г (30%) 7,8-бензолепидина (по пикрату). Пикрат, после перекристаллизации из спирта, плавится при 216—217°. В смеси с пикратом 7,8-бензолепидина, полученного при сернокислотном гидролизе N-(3-хлорбутенил)- α -нафтиламина, не дает депрессии.

Для получения 7,8-бензолепидина в чистом виде растворили 4 г оставшейся после отгонки эфира жидкости в 80 мл изооктана и медленно пропустили полученный раствор через колонку с окисью алюминия. После трехкратного элюирования адсорбированного вещества эфиром были получены следующие фракции:

1 фр.—1,71 г (16,4% 7,8-бензолепидина по пикрату).

2 фр.—1,53 г (42% 7,8-бензолепидина по пикрату).

3 фр.—0,36 г полностью закристаллизовалось.

2-ю фракцию растворили в 30 мл изооктана и вновь пропустили через колонку со свежей окисью алюминия. В результате элюирования были получены две фракции:

1 фр.—0,8 г (10% 7,8-бензолепидина по пикрату).

2 фр.—0,7 г полностью закристаллизовалось.

Температура плавления кристаллов, промытых небольшим количеством спирта, 76,5—77,5°. В смеси с кристаллами 7,8-бензолепидина не дает депрессии. Температура плавления пикрата 216—217°. Смешанная проба не дает депрессии.

Выводы. 1. Установлено, что циклизация N-бутинилариламинов в условиях гидратации протекает через промежуточное образование карбонильного соединения.

2. Впервые синтезирован N-бутинил- α -нафтиламин, который в условиях гидратации образует 7,8-бензолепидин.

3. Для получения 7,8-бензолепидина в чистом виде был использован хроматографический метод Цвета.

Химический институт
Академии наук Армянской ССР

Ա. Յ. ԲԱԲԱՅԱՆ ԵՎ Ն. Պ. ԴԱՄԲԱՐՅԱՆ

Հիդրատացիայի պայմաններում N-բուտիլարիլամինների ցիկլացման մեխանիզմի մասին

Ինչպես մենք ցույց էինք տվել ⁽¹⁾ N-բուտիլանիլինը ծծմբական թթվի ու սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ մեթիլալկոհոլի միջավայրում տաքացնելիս առաջացնում է լեպիդին:

Ներկա հոդվածը նվիրված է այդ ռեակցիայի մեխանիզմի պարզարանմանը: Ենթադրվում է, որ ռեակցիայի ընթացքում N-բուտիլանիլինը նախ հիդրատացման է ենթարկվում դեպի β-ֆենիլամինոբուտանոն, որից հետո վերջինս ենթարկվում է ցիկլացման: Այդ ենթադրության հավանական լինելու մասին են վկայում հետևյալ փորձերը:

N-բուտիլանիլինը խիտ ծծմբական թթվի ներկայությամբ 50% ելքով առաջացնում է β-ֆենիլամինոբուտանոն, վերջինս ծծմբական թթվի ու սնդիկի սուլֆատի հետ մեթիլալկոհոլի միջավայրում տաքացնելիս տալիս է լեպիդին 24% ելքով:

N-ացետիլբուտիլանիլինը, որի հիդրատացման պրոդուկտը ցիկլիզացման չի ենթարկվում, խիտ ծծմբական թթվի ու սնդիկի սուլֆատի ներկայությամբ, մեթանոլի միջավայրում տաքացնելիս տալիս է հիմնականում ացետանիլին: Վերջինիս առաջացումը դժվար է պատկերացնել այլ կերպ, եթե ոչ միջանկյալ առաջացած β-(ացետիլֆենիլամինո)-բուտանոնի ճեղքմամբ:

N-ացետիլբուտիլանիլինը միայն խիտ ծծմբական թթվի ազդեցության տակ առաջացնում է 38% ելքով β-(ացետիլֆենիլամինո)-բուտանոն: Վերջինս սնդիկի սուլֆատի ու ծծմբական թթվի հետ մեթանոլի միջավայրում տաքացնելիս լրիվ ճեղքվում է, առաջացնելով ացետանիլին և խեժ:

Նախորդ հոդորդման մեջ ⁽⁴⁾ ցույց էր տրված, որ արումատիկ ամինների փոխազդեցությունից այնպիսի միացությունների հետ, որոնք ընդունակ են ճեղքմամբ տալ մեթիլֆենիլկետոն, առաջանում են խինոլինային միացություններ:

Եթե հիդրատացիայի պայմաններում N-ացետիլբուտիլանիլինից ացետանիլինի առաջացումը իրոք որ կատարվում է միջանկյալ առաջացող β-(ացետիլֆենիլամինո)-բուտանոնի ճեղքմամբ, ապա β-նաֆտիլամինի խառնուրդը N-ացետիլբուտիլանիլինի հետ հիդրատացիայի պայմաններում պետք է որ առաջացնի 5,6-բենզոլեպիդին: Փորձերը ցույց տվեցին, որ, իրոք, առաջանում է 5,6-բենզոլեպիդին 16% ելքով:

Այս բոլոր փաստերը իրավունք են տալիս պնդելու, որ իրոք N-բուտիլարիլամիններից հիդրատացիայի պայմաններում խինոլինային հիմքերի առաջացումը կատարվում է β-արիլ-ամինոբուտանոնների միջանկյալ առաջացմամբ:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- ¹ А. Т. Бабаян и Н. П. Гамбарян, Сбор. статей по общ. химии, I, 666, 1953.
² E. Mowat и Д. Смит, J. Chem. Soc. 19 (1938). ³ А. Т. Бабаян и Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ-мат., естеств. и техн. науки, № 6, 111 (1950). ⁴ А. Т. Бабаян и Н. П. Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ-мат., естеств. и техн. науки, VI, № 5—6 (1953). ⁵ А. Т. Бабаян и Нина Гамбарян, Изв. АН Арм. ССР, физ-мат., естеств. и техн. науки, VI, № 2, 73 (1953).