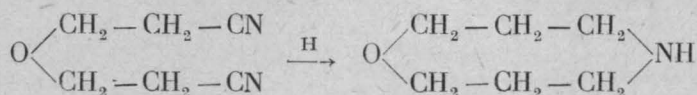


# Вестник МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 6 — 1950

## А. Н. КОСТ, А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и В. Г. ЯШУНСКИЙ СИНТЕЗ 1-ОКСА-5-АЗАЦИКЛООКТАНА

Известно, что при восстановлении нитрилов могут получаться как первичные, так и вторичные амины. В литературе имеются отдельные указания на то, что при каталитическом гидрировании алифатических динитрилов может происходить циклизация с образованием внутренних иминов. Естественно было бы предположить, что при восстановлении  $\beta, \beta'$ -дициандиэтилового эфира может образоваться восьмичленный циклический имин



В литературе имеется на этот счет ряд указаний американских авторов, изучавших восстановление этого динитрила над никелевыми катализаторами. Ими из продуктов восстановления выделен только  $\gamma, \gamma'$ -диаминодипропиловый эфир (иногда в небольших количествах), пропиламин и пропаноламин [1].

Экспериментальные данные и константы диамина, приведенные в этих статьях, сильно расходятся между собой, поэтому можно предположить, что авторы не сумели разобраться в сложной смеси.

Мы получили  $\beta, \beta'$ -дициандиэтиловый эфир (с выходом 88,7% от теории) действием акрилонитрила на этиленциангидрин в присутствии водного раствора едкого кали [2] и восстановили этот динитрил по методу Вышнеградского, то есть действием металлического натрия в *n*-бутиловом спирте. Реакционную смесь подвергли многочасовой перегонке с водяным паром, подкисленный дистиллят упарили и обработали твердым едким натром. Отделившийся слой амина экстрагировали эфиром, сушили плавленным едким кали и перегоняли в токе азота.

После фракционирования получено 3,77 г циклического основания, то есть 32,8% от теории, считая на взятое количество (12,4 г)  $\beta, \beta'$ -дициандиэтилового эфира. Т. кип. 167—168° при 747 мм, 60—62° при 10 мм;  $d_4^{20}$  0,8532;  $n_D^{20}$  1,4288;  $MR_D$  34,73

$C_6H_{13}NO$ . Вычислено  $MR_D$  33,50

Найдено %: N 12,15; 12,27

Вычислено %: N 12,17.

Для линейного диамина вычислено %: N 21,2. Определение активного водорода по Терентьеву [3] дало 0,768; 0,753% активного H-атома. Вычис-

лено для  $C_6H_{13}NO$  0,869 активного Н-атома. Несколько заниженные результаты анализа получены вследствие сильного поглощения имином углекислого газа. Для линейно построенного соединения вычислено % активного Н-атома 3,03.

Аммиак, выделявшийся при восстановлении, поглощался титрованной соляной кислотой и определялся обратным титрованием. Количество аммиака (12,5% всего азота исходного динитрила) приблизительно соответствует выходу циклического имина.

Впервые получен, таким образом, простейший гетероцикл восьмичленного ряда, содержащий атомы кислорода и азота.

Этот циклический имин—подвижная бесцветная жидкость с резким аминным запахом, дымящаяся на воздухе.

Гидрохлорид очень гигроскопичен. Пикрат—желтые ромбы при осаждении из бензола с т. пл.  $96^\circ$ . Найдено %: N 16,32; 16,50.  $C_6H_{13}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$ . Вычислено %: N 16,29. Стифнат и бензосульфамидное производное—маслообразные жидкости.  $\alpha$ -Нафтилурид, полученный действием  $\alpha$ -нафтилизотиоцианата, имеет т. пл.  $117-118^\circ$ . Найдено %: N 9,70.  $C_{17}H_{20}N_2O_2$ . Вычислено %: N 9,85. Хлорплатинат—оранжевые иглы из воды с т. пл.  $149^\circ$  (разл.).

#### ВЫВОДЫ

Впервые синтезирован (восстановлением  $\beta, \beta'$ -дициандиэтилового эфира натрием в бутиловом спирте) и охарактеризован простейший восьмичленный гетероцикл, содержащий атомы азота и кислорода, т. е. 1-окса-5-азациклоктан.

Поступила в редакцию  
24.11.1949 г.

Кафедра  
органической химии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Whitmore F. C., Mosher H. S., Adams R. R., Taylor R. B., Chapin E. C., Weisel Ch. A., Yanko W. J. Am. Soc., **66**, 725, 1944; Wiedeman O. F., Montgomery W. H. Там же, **67**, 1994, 1945; Wiley P. F. Там же, **68**, 1867, 1946.
2. Bruson H. A., Riener T. W. J. Am. Soc. **65**, 23, 1943.
3. Терентьев А. П. ЖОХ, **10**, 2041, 1940.