

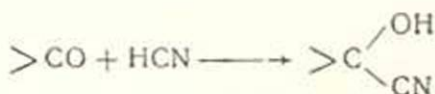
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Вартанян, Р. С. Гюли-Кевхян

Конденсация синильной кислоты с β-алкоксикетонами

Сообщение I

В литературе имеется много данных о синтезе и превращениях α-оксинитрилов, получаемых путем конденсации синильной кислоты с содержащими карбонильную группу ароматическими, алициклическими, гетероциклическими и полициклическими соединениями.



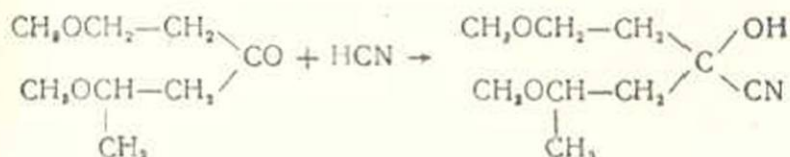
С целью же получения алкокси-α-оксинитрилов и изучения их химических превращений, нами была проведена конденсация синильной кислоты с алкоксикетонами.

Как показали многочисленные работы И. Н. Назарова и его сотрудников, алкоксикетоны легко получают при гидратации углеводородов дивинилацетиленового ряда [1], а также при изомеризации винилэтинилкарбинолов [2].

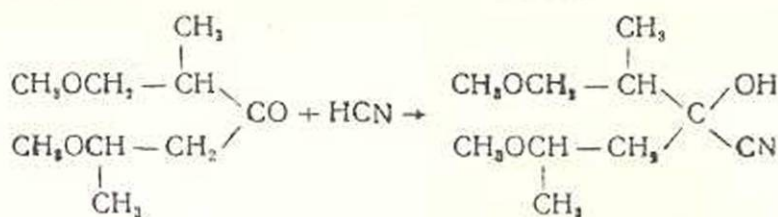
Исходными продуктами для настоящей работы явились β-алкоксикетоны, для синтеза которых были использованы дивинилацетилен и диметилвинилэтинилкарбинол, как самые доступные соединения соответствующих рядов.

Оказалось, что, подобно другим кетонам, β-алкоксикетоны также легко конденсируются в обычных условиях с синильной кислотой, образуя соответствующие γ-алкокси-α-оксинитрилы.

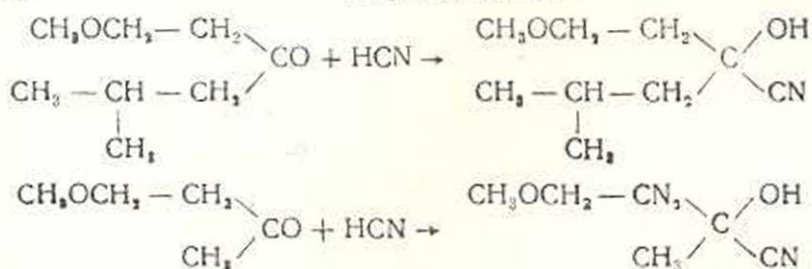
При действии синильной кислоты на 1,5-диметоксигексан-3-он образуется 1,5-диметокси-3-нитрилгексан-3-ол:



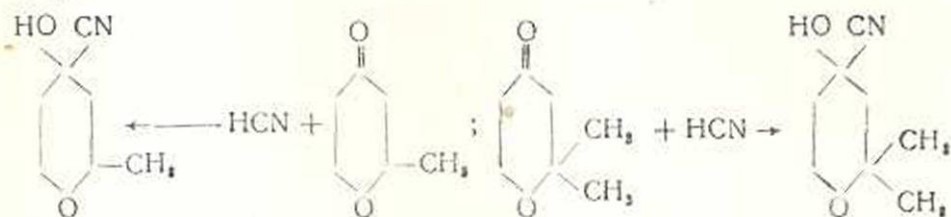
Действием синильной кислоты на 1,5-диметокси-2-метилгексан-3-он образуется 1,5-диметокси-2-метил-3-нитрилгексан-3-ол:



С такой же легкостью синильная кислота конденсируется в тех же условиях с 1-метокси-5-метилгексан-3-оном и 1-метоксибутан-3-оном, в результате чего образуются соответственно: 1-метокси-5-метил-3-нитрилгексан-3-ол и 1-метокси-3-нитрилбутан-3-ол:



При действии синильной кислоты на 2-метилтетрагидро-4-пирон и 2,2-диметилтетрагидро-4-пирон образуются соответственно: 2-метил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ол и 2,2-диметил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ол:



Экспериментальная часть

Конденсация синильной кислоты с β -алкоксикетонами проводилась в следующих условиях.

К водному раствору цианистого калия или натрия (взятого, за исключением одного случая, в избытке на 11,4—17,5%) и кетона прибавлялась маленькими порциями 30% серная кислота при постоянном взбалтывании и охлаждении реакционной смеси (реакция велась в закрытой системе). Температура поддерживалась в пределах 10—20°. При каждом прибавлении кислоты замечалось повышение температуры на несколько градусов и постепенное выделение на поверхности смеси темногожелтого маслянистого слоя.

К отделенному маслянистому слою прибавлялся эфирный экстракт остаточного слоя и просушивался сернокислым натрием. После удаления в небольшом вакууме растворителя выделялась соответствующая фракция нитрила.

1,5-диметокси-3-нитрилгексан-3-ол. К смеси 36 г цианистого натрия (0,73 моля) в 100 мл воды и 100 г 1,5-диметоксигексан-3-она [3] (0,62 моля) (т. к. 85—87° при 6 мм; n_D^{20} 1,4293) прибавлено 210 г 30% серной кислоты в течение 24 часов. По окончании реакции смесь обработана вышеописанным образом и после отгонки эфира получено 75,7 г 1,5-диметокси-3-нитрилгексан-3-ола (64,7% теории) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. к. 95—97° при 3 мм.

n_D^{20} 1,4345; d_4^{20} 1,0031

MR_D 48,595; вычислено 48,391

0,0985 г вещ.: 7,6 мл азота (29°, 676 мм)

Найдено %: N 7,58

$C_8H_{17}O_3N$. Вычислено %: N 7,48

1,5-диметокси-2-метил-3-нитрилгексан-3-ол. К смеси 7,5 г цианистого калия (0,11 моля) в 30 мл воды и 20 г 1,5-диметокси-2-метилгексан-3-она [4] (0,11 моля) (т. к. 90—92° при 10 мм; n_D^{20} 1,4270) прибавлено 42 г 30% серной кислоты в течение 1,5 часов при температуре 13—18°. По окончании прибавления кислоты смесь дополнительно перемешана (на болтушке) 6,5 часов. После соответствующей обработки смеси и отгонки растворителя получено 11,1 г 1,5-диметокси-2-метил-3-нитрилгексан-3-ола (48% теории) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. к. 119—121° при 13 мм.

n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 0,9909

MR_D 53,143; вычислено 53,009

0,1066 г вещ.: 7,3 мл азота (20°, 680 мм)

Найдено %: N 7,14

$C_{10}H_{19}O_3N$. Вычислено %: N 6,96

1-метокси-5-метил-3-нитрилгексан-3-ол. К смеси 6 г цианистого натрия (0,12 моля) в 20 мл воды и 15,4 г 1-метокси-5-метилгексан-3-она [5] (0,10 моля) (т. к. 64° при 11 мм; n_D^{20} 1,4190) прибавлено 40 г 30% серной кислоты в течение 4 часов. После обычной обработки смеси и отгонки растворителя получено 8,6 г 1-метокси-5-метил-3-нитрилгексан-3-ола (47% теории) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. к. 115—117° при 14 мм.

n_D^{20} 1,4370; d_4^{20} 0,9582

MR_D 46,753; вычислено 46,748

0,1106 г вещ.: 8,1 мл азота (20°, 673 мм)

Найдено %: N 8,31

$C_8H_{17}O_3N$. Вычислено %: N 8,18

1-метокси-3-нитрилбутан-3-ол. К смеси 12 г цианистого калия (0,18 моля) в 30 мл воды и 16,5 г 1-метоксибутан-3-она [6] (0,16 моля) (т. к. 134° при 680 мм; n_D^{20} 1,4048) прибавлено 56 г 30% серной кис-

лоты в течение 1 часа при температуре 15—20°. После обработки смеси и отгонки растворителя получено 14,8 г 1-метокси-3-нитрилбутан-3-ола (70,8% теории) в виде бесцветной подвижной жидкости с т. к. 104—106° при 20 мм.

$$n_D^{20} 1,4220; \quad d_4^{20} 0,9956$$

$$MR_D 32,886; \text{ вычислено } 32,894$$

$$0,1032 \text{ г вещ.: } 11,2 \text{ мл азота (24°, 674 мм)}$$

$$\text{Найдено \% : N } 11,07$$

$$C_6H_{11}O_2N. \text{ Вычислено \% : N } 10,85$$

2-метил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ол. К смеси 13 г цианистого калия (0,20 моля) в 30 мл воды и 20 г 2-метилтетрагидро-4-пирона [7] (0,17 моля) (т. к. 65° при 17 мм; $n_D^{20} 1,4440$) прибавлено 60 г 30% серной кислоты в течение 4 часов при температуре 13—20°. Смесь обработана, отогнан растворитель, после чего получено 17,8 г 2-метил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ола (74% теории) в виде бесцветной густой жидкости с т. к. 120—122° при 5 мм.

$$n_D^{20} 1,4575; \quad d_4^{20} 1,0908$$

$$MR_D 35,236; \text{ вычислено } 35,312$$

$$0,1016 \text{ г вещ.: } 10 \text{ мл азота (18°, 675 мм)}$$

$$\text{Найдено \% : N } 10,25$$

$$C_7H_{11}O_2N. \text{ Вычислено \% : N } 9,93$$

2,2-диметил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ол. К смеси 9,2 г цианистого калия (0,14 моля) в 20 мл воды и 15,4 г 2,2-диметилтетрагидро-4-пирона [3] (0,12 моля) (т. к. 71° при 16 мм; $n_D^{20} 1,4460$) прибавлено 40 г 30% серной кислоты в течение 7 часов при температуре 14—20°. Смесь обработана как обычно, отогнан растворитель, после чего остаток закристаллизовался. Получено 10 г 2,2-диметил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ола (53,6% теории) в виде белых кристаллов с т. пл. 82—83° (из бензола).

$$0,1014 \text{ г вещ.: } 9,1 \text{ мл азота (18°, 675 мм)}$$

$$\text{Найдено \% : N } 9,35$$

$$C_8H_{13}O_2N. \text{ Вычислено \% : N } 9,03$$

$$0,0522 \text{ г вещ.: } 14 \text{ мл } CH_4 (24°, 676 \text{ мм})$$

$$\text{Найдено \% : OH } 1,45$$

$$C_8H_{13}O_2N. \text{ Вычислено \% : OH } 1,09.$$

Выводы

Показано, что β-алкоксикетоны, подобно другим карбонилсодержащим соединениям, также легко конденсируются с синильной кислотой, образуя соответствующие γ-алкокси-α-оксинитрилы.

Впервые синтезированы: 1,5-диметокси-3-нитрилгексан-3-ол; 1,5-диметокси-2-метил-3-нитрилгексан-3-ол; 1-метокси-5-метил-3-нитрилгек-

сан-3-ол; 1-метокси-3-нитрилбутан-3-ол; 2-метил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ол и 2,2-диметил-4-нитрилтетрагидропиран-4-ол.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 23 III 1953

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Назаров И. Н. и Зарецкая И. И. Изв. АН СССР, ОХН, 211 (1941), 200 (1942).
2. Назаров И. Н. и Елизарова А. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 223 (1940), 423 (1941).
3. Назаров И. Н. и Зарецкая И. И. Изв. АН СССР, ОХН, 200 (1942).
4. Назаров И. Н. и Зарецкая И. И. Изв. АН СССР, ОХН, 211 (1941).
5. Назаров И. Н. и Романов В. М. Изв. АН СССР, ОХН, 559 (1940).
6. Killian D. B., Hennion G. F. and Newland I. A. J. Am. Chem. Soc., 58, 892 (1936); Назаров И. Н., Вартамян С. А., Мацюян С. Г. и Жамгорцян В. Н. ЖОХ, 23, 1896 (1953).
7. Назаров И. Н., Торгов И. В. и Терехова Л. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 50 (1943).

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Ս. Գյուլի-Քեվիլյան

ԿԱՊՏԱԹՔՎԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՅՈՒՄԸ β -ԱԼԿՈՔՍԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոգաժամում ցույց է տրված, որ β -ալիլաքսիկետոնները՝ կարրոնիլ խումբ պարունակող այլ միացությունների նման՝ հեշտությամբ կոնդենսվում են կապտաթթվի հետ, դոյացնելով համապատասխան γ -ալիլաքսի- α -օքսինիտրիլներ:

Առաջին անգամ սինթեզված են՝ 1,5-դիմեթիլօքսի-3-նիտրիլնեքսան-3-օլ, 1,5-դիմեթիլօքսի-2-մեթիլ-3-նիտրիլնեքսան-3-օլ, 1-մեթիլօքսի-5-մեթիլ-3-նիտրիլնեքսան-3-օլ, 1-մեթիլօքսի-3-նիտրիլրոտան-3-օլ, 2-մեթիլ-4-նիտրիլտետրանիդրոպերան-4-օլ և 2,2-դիմեթիլ-4-նիտրիլտետրանիդրոպերան-4-օլ: