

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. Вартамян, Р. С. Гюли-Кевхян

Конденсация синильной кислоты с β-алкоксикетонами

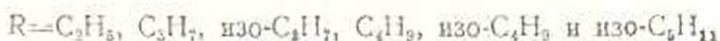
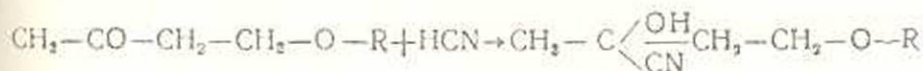
Сообщение II.

Ранее нами было установлено, что β-алкоксикетоны, легко конденсируясь в обычных условиях с синильной кислотой, образуют соответствующие γ-алкокси-α-оксинитрилы [1].

Интересно было изучить эту реакцию с метил-β-алкоксиэтилкетонами, которые получают при гидратации винилацетилен в водных растворах спиртов [2].

Исходными кетонами для настоящей работы явились: β-этокси-, β-пропокси-, β-изопропокси-, β-бутокси-, β-изобутокси- и β-изопентокси-бутан-2-оны.

Результаты наших исследований показали, что во всех случаях при взаимодействии синильной кислоты с упомянутыми выше кетонами происходит аналогичная конденсация и образуются соответствующие γ-алкокси-α-оксинитрилы — бесцветные, подвижные жидкости с характерным нитрильным запахом.



Полученные γ-алкокси-α-оксинитрилы и их константы

Формулы	Т. кип.	n_D^{20}	d_4^{20}
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	107—108°/22 мм	1,4234	0,9630
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	120—121°/20 мм	1,4275	0,9611
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	99—100°/14 мм	1,4243	0,9471
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	124—125°/16 мм	1,4296	0,9400
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	120—121°/17 мм	1,4265	0,9312
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CN} \end{array} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$	132—133°/16 мм	1,4315	0,9271

Экспериментальная часть

Методика проведения опытов та же, что и в предыдущей работе [1].

1. *4-этоксн-2-нитрилбутан-2-ол.* К смеси 9,2 г цианистого натрия (0,19 моля) в 20 мл воды и 19 г 4-этокснбутан-2-она (0,13 моля) (т. кип. 147—148°; n_D^{20} 1,4117) прибавлено 70 г серной кислоты в течение 45 минут при температуре 13—20°. По окончании реакции отделен выделившийся слой, прибавлен к нему эфирный экстракт остаточного слоя и просушен сернокислым натрием. После удаления растворителя и разгонки остатка в вакууме получено 13,1 г 4-этоксн-2-нитрилбутан-2-ола (56 % теории) с т. кип. 107—108° при 22 мм.

n_D^{20} 1,4234; d_4^{20} 0,9630

Найдено: MR_D 37,845

Вычислено: MR_D 37,512

0,1007 г вещ.: 9,3 мл азота (22°, 674 мм)

0,1034 г вещ.: 9,8 мл азота (22°, 676 мм)

Найдено %: N 9,48; 9,74

$C_7H_{13}O_2$ N. Вычислено %: N 9,79.

2. *4-пропокси-2-нитрилбутан-2-ол.* К смеси 11,6 г цианистого натрия (0,24 моля) в 25 мл воды и 19,9 г 4-пропоксибутан-2-она (0,13 моля) (т. кип. 163—164°; n_D^{20} 1,4145) прибавлено 85 г серной кислоты в течение часа при температуре 13—20°. После обработки смеси вышеописанным образом, отгонки растворителя и разгонки остатка в вакууме получено 9 г 4-пропокси-2-нитрилбутан-2-ола (33,3% теории) с т. кип. 120—121° при 20 мм.

n_D^{20} 1,4275; d_4^{20} 0,9611

Найдено: MR_D 41,983

Вычислено: MR_D 42,130

0,1023 г вещ.: 9,2 мл азота (22°, 674 мм)

0,1034 г вещ.: 9,0 мл азота (22°, 676 мм)

Найдено %: N 9,23; 9,00

$C_8H_{15}O_2$ N. Вычислено %: N 8,92.

3. *4-изопропокси-2-нитрилбутан-2-ол.* К смеси 5,9 г цианистого натрия (0,12 моля) в 20 мл воды и 13,5 г 4-изопропоксибутан-2-она (0,09 моля) (т. кип. 156—157°; n_D^{20} 1,4092) прибавлено 45 г серной кислоты в течение 40 минут при температуре 15—20°. После соответствующей обработки смеси, удаления растворителя и разгонки остатка в вакууме, получено 5 г 4-изопропокси-2-нитрилбутан-2-ола (30,6% теории) с т. кип. 99—100° при 14 мм.

n_D^{20} 1,4243; d_4^{20} 0,9471

Найдено: MR_D 42,323

Вычислено: MR_D 42,130

0,0998 г вещ.: 8,7 мл азота (19°, 676 мм)

0,0975 г вещ.: 8,4 мл азота (19°, 673 мм)

Найдено %: N 9,06; 8,93

$C_8H_{16}O_2N$. Вычислено %: N 8,92.

4. 4-бутокси-2-нитрилбутан-2-ол. К смеси 4,7 г цианистого натрия (0,10 моля) в 10 мл воды и 9,5 г 4-бутоксидбутан-2-она (0,06 моля) (т. кип. 180—181°; n_D^{20} 1,4218) прибавлено 35 г серной кислоты в течение 20 минут при температуре 13—20°. Смесь обработана обычным образом, отогнан растворитель и остаток разогнан в вакууме. Получено 3,6 г 4-бутокси-2-нитрилбутан-2-ола (31,8% теории) с т. кип. 124—125° при 16 мм.

n_D^{20} 1,4296; d_4^{20} 0,9400

Найдено: MR_D 46,955

Вычислено: MR_D 46,748

0,0994 г вещ.: 7,9 мл азота (21°, 674 мм)

0,1000 г вещ.: 8,2 мл азота (21°, 674 мм)

Найдено %: N 8,29; 8,45

$C_9H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 8,19.

5. 4-изобутокси-2-нитрилбутан-2-ол. К смеси 7,8 г цианистого натрия (0,16 моля) в 25 мл воды и 20 г 4-изобутоксидбутан-2-она (0,12 моля) (т. кип. 172—173°; n_D^{20} 1,4130) прибавлено 60 г серной кислоты в течение часа при температуре 12—20°. Смесь обработана соответственно, удален растворитель и остаток разогнан в вакууме. Получено 9,3 г 4-изобутокси-2-нитрилбутан-2-ола (39,1% теории) с т. кип. 120—121° при 17 мм.

n_D^{20} 1,4265; d_4^{20} 0,9312

Найдено: MR_D 47,100

Вычислено: MR_D 46,748

0,1009 г вещ.: 8,0 мл азота (15°, 672 мм)

0,1120 г вещ.: 9,1 мл азота (15°, 670 мм)

Найдено %: N 8,30; 8,49

$C_9H_{17}O_2N$. Вычислено %: N 8,19.

6. 4-изопентокси-2-нитрилбутан-2-ол. К смеси 7,2 г цианистого натрия (0,15 моля) в 20 мл воды и 20 г 4-изопентоксидбутан-2-она (0,10 моля) (т. кип. 190—192°; n_D^{20} 1,4192) прибавлено 55 г серной кислоты в течение 2 часов при температуре 15—20°. Смесь обработана как в предыдущих опытах, отогнан растворитель и остаток разогнан в вакууме. Получено 10,1 г 4-изопентокси-2-нитрилбутан-2-ола (43,1% теории) с т. кип. 132—133° при 16 мм.

n_D^{20} 1,4315; d_4^{20} 0,9271

Найдено: MR_D 51,702

Вычислено: MR_D 51,366

0,1024 г. вещ.: 7,8 мл азота (15°, 672 мм)

0,1036 г вещ.: 7,7 мл азота (15°, 670 мм)

Найдено %: N 7,97; 7,76

$C_{10}H_{12}O_2$ N. Вычислено %: N 7,57.

Выводы

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

Впервые синтезированы: 4-этоксипропан-2-он; 4-пропокси-2-нитрилбутан-2-он; 4-изопропокси-2-нитрилбутан-2-он; 4-бутоксипропан-2-он; 4-изобутоксипропан-2-он и 4-изопентоксипропан-2-он.

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 25 III 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Вартанян С. А. и Гюли-Кевхян Р. С. Изв. АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), том VII, № 5, 1954.
2. Назаров И. Н., Вартанян С. А., Мацюк С. Г. и Жамагорян В. Н. ЖОХ, 23, 1896 (1953).

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Ս. Գյուլի-Գևորգյան

ՑԻԱՆՋՐԱԾՆԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑՈՒՄԸ Բ-ԱԼԿՈՔՍԻԿԵՏՈՆՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ ա ղ ո ղ ո լ մ II

ԱՄՓՈՓՈՒՄ

Հստակագործողությունը է արվում, որ մեթիլ-β-ալկոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-պրոպոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-իզոպրոպոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-բուտոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-իզոբուտոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ և 4-իզոպենտոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ կոնդենսացվում են սինիլազիկ հետ, զոլալիցելով համապատասխան γ-ալկոքսի-α-օքսինիտրիլներ:

Առաջին անգամ սինթեզված են՝ 4-էթոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-պրոպոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-իզոպրոպոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-բուտոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ, 4-իզոբուտոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ և 4-իզոպենտոքսի-2-նիտրիլ-2-ոլ: