

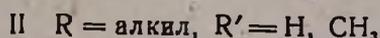
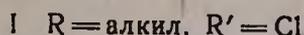
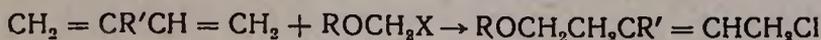
С. А. Вартамян, Г. А. Мусаханян и Л. В. Оганова

Химия аллилхлоридов

Сообщение I. Синтез 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2

Недавно в нашей лаборатории было установлено, что α -хлорэфиры в присутствии хлористого цинка гладко присоединяются к 2-хлорбутадиену-1,3 только в положении 1,4. Таким путем был синтезирован целый ряд новых, ранее неописанных 1,3-дихлор-5-алкоксипентенов-2 (I) и изучены некоторые их химические превращения [1].

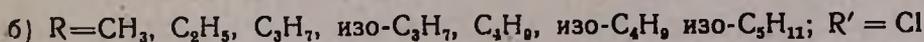
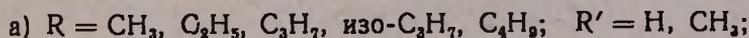
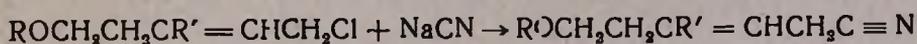
Было известно, что α -хлорэфиры также присоединяются к бутадиену-1,3 и 2-метилбутадиену-1,3 с образованием 1-хлор-5-алкоксипентенов-2 (II) [2]:



В последнее время карбоновые кислоты, содержащие C₅—C₁₁, и их эфиры нашли широкое применение в качестве исходных соединений для синтеза новых пластификаторов и моющих средств [3]. Поэтому разработка нового метода синтеза 4-алкоксикарбоновых кислот могла бы иметь не только синтетический интерес, но и практическое значение.

Для синтеза указанных выше алкоксикислот и их эфиров мы наметили путь синтеза соответствующих 5-алкоксинитрилов (III), а затем путем их гидролиза и алкоголиза получить отвечающие им кислоты и эфиры. Поэтому в настоящей статье мы поставили себе целью исследовать реакцию взаимодействия 5-алкоксихлоридов (I и II) с цианистым натрием.

Оказалось, что аналогично 1,3-дихлорбутену-2 [4] 1,3-дихлор-5-алкоксипентены-2 в водноспиртовом растворе ацетона в присутствии иодистого калия в течение 8—12 часов при 50° реагируют с цианистым натрием и с хорошими выходами дают соответствующие нитрилы. Реакция аналогично идет и с 1-хлор-3-метил-5-алкоксипентенами-2, а также с 1-хлор-5-алкоксипентенами-2.

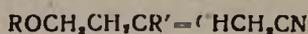


Строение полученных нитрилов доказано на примере 1-нитрило-3-метил-5-этоксипентенов-2. Окислением вышеуказанного нитрила с помощью перманганата калия был выделен метил-β-этоксипентилкетон и циануксусная кислота.

Экспериментальная часть

Получение 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2. В трехтубусную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, была помещена смесь 1,2 моля цианистого натрия, 0,33 моля иодистого калия в 360 мл ацетона, 360 мл спирта, 180 мл воды и в течение одного часа вносился 1 моль соответствующего хлорида. Реакционная смесь перемешивалась на водяной бане при 50° в течение 8—12 часов. После отгонки растворителя смесь экстрагировалась эфиром. Эфирный экстракт промывался водой, высушивался серноокислым магнием и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме.

Условия реакции и константы синтезированных нитрилов приведены в таблице.



R	R'	Количество хлорида в 2	Количество NaCN в 2	Продолжит. реакции в час.	Выход в %	Т. кип. в °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ N в %	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
CH ₃	Cl	50	21,5	14	71,2	92—94/3	1,4702 [7]					
C ₂ H ₅	Cl	10	4	10	83,9	97—98/3	1,4690 [7]					
C ₃ H ₇	Cl	15	4,4	10	62	106—107/3	1,4660	1,0356	50,21	49,62	7,88	7,42
изо-C ₃ H ₇	Cl	15	4,4	9	56,3	93—95/2	1,4640	1,0419	49,64	49,62	7,88	7,42
C ₄ H ₉	Cl	15	4,1	15	56	109—110/2	1,4650	1,0289	54,46	54,24	7,23	6,94
изо-C ₄ H ₉	Cl	50	13,8	14	55,6	110—111/4	1,4580	1,0137	54,50	54,24	7,45	6,94
изо-C ₅ H ₁₁	Cl	82	20	14	61,2	125—126/2	1,4610	0,9907	59,71	58,86	6,05	6,40
CH ₃	CH ₃	22	8,6	14	49	89—90/4	1,4525	0,9390	39,93	40,20	10,36	10,07
C ₂ H ₅	CH ₃	10	3,3	10	73,4	85—86/3	1,4570	0,9451	44,17	44,75	9,03	9,12
C ₃ H ₇	CH ₃	8,5	3,7	10	55,5	95—96/3	1,4515	0,9059	49,82	49,37	8,33	8,38
изо-C ₃ H ₇	CH ₃	25	11,1	14	48,5	94—95/4	1,4505	0,9271	48,52	49,37	8,45	8,38
C ₄ H ₉	CH ₃	15	4,6	12	66,4	99—101/2	1,4530	0,9176	53,31	53,95	7,97	7,70
CH ₃	H	14	6,1	10	68,3	76—78/4	1,4520	0,9520	35,41	35,52	11,26	11,20
C ₂ H ₅	H	16	6,4	12	61,3	76—77/2	1,4450	0,9150	40,41	40,13	10,34	10,07
C ₃ H ₇	H	10	3,6	10	55,3	88—89/2	1,4470	0,9028	45,01	44,76	9,30	9,15
изо-C ₃ H ₇	H	10	3,6	10	49,9	89—90/4	1,4460	0,8991	45,20	44,76	9,18	9,15
C ₄ H ₉	H	13	4,3	12	50,6	83—85/2	1,4470	0,9078	49,16	49,37	8,34	8,38

Окисление 1-нитрило-3-метил-5-этоксипентена-2. В ту же колбу была помещена смесь 8,4 г 1-нитрило-3-метил-5-этоксипентена-2 и 100 мл воды. При интенсивном перемешивании и охлаждении ледяной водой (5—8°) небольшими порциями было прибавлено 17,5 г

мелкорастертого марганцевокислого калия в течение 4 часов. Смесь оставлена на ночь, на следующий день перемешана в течение 4 часов и отфильтрована. Окись марганца несколько раз промыта горячей водой, нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сернокислым магнием и после отгонки эфира разогнаны в вакууме. Получен 1 г метил- β -этоксипентилкетона с т. кип. $89-90^\circ$ при 10 мм, n_D^{20} 1,4700, 2,4-динитрофенилгидразон которого плавился при $99-100^\circ$ (из спирта). По литературным данным, 2,4-динитрофенилгидразон этого кетона имеет т. пл. 100° [5].

Из кислой фракции выделены кристаллы с т. пл. 65° , по литературным данным, циануксусная кислота имеет т. пл. 66° [6].

В ы в о д

Синтезированы новые, ранее не описанные 1-нитрило-3-хлор-5-алкоксипентены-2, 1-нитрило-3-метил-5-алкоксипентены-2 и 1-нитрило-5-алкоксипентены-2 и доказано их строение.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 17 IX 1960

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ս. Մուսայանյան, Լ. Վ. Օզանովա

ԱՆԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում 1: 1-Նիտրիլ-5-ալիօքսիլզեմեմ-2-ների սինթեզը

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում նախկինում ցույց է տրված, որ α -քլորեթերները ցինկի քլորիդի ներկայությամբ հեշտությամբ միանում են 2-քլորբուտադին-1,3-ին միայն 1,4-դիզքում: Այս ճանապարհով սինթեզված են մի շարք նոր, դրականության մեջ չնկարագրված 1,3-դիքլոր-5-ալիօքսիպենտեն-2-ներ և ուսումնասիրված են նրանց քիմիական սոխարկումները:

Հայտնի է, որ քլորեթերները նույնպես միանում են բուտադին-1,3-ին և 2-մեթիլբուտադին-1,3-ին, առաջացնելով 1-քլոր-5-ալիօքսիպենտեն-2-ներ:

Վերջին ժամանակներս C_5-C_{13} պարունակող կարբոնական թթուները և նրանց եթերները, որպես ելանյութեր, լայն կիրառություն են գտել նոր պլաստիֆիկատորների և լիացող նյութերի ստացման համար: Այսպիսով, δ -ալիօքսիկարբոնական թթուների ստացման նոր եղանակի մշակումը կարող է ներկայացնել ոչ միայն սինթետիկ հետաքրքրություն, այլև ստանալ գործնական նշանակություն:

Վերը հիշատակված ալիօքսիթթուների և նրանց եթերների ստացման նպատակով մենք ցույց ենք տվել 3-ալիօքսիլնիտրիլների սինթեզի եղանակ: Դրանց հիդրոլիզով և ալկոհոլիզով պետք է ստացվեն համապատասխան թթուներ և եթերներ:

Հողվածում մենք նպատակ ենք դրել ուսումնասիրել 5-ալիօքսիքլորիդների (1 և 2) և նատրիումի ցիանիդի փոխազդման ուսուցիչները:

Պարզված է, որ 1 3-դիքլոր-5-ալիօքսիպենտեն-2-ները ացետոն-սպիրտ ջրալին լուծույթում կալիումի յոդիդի ներկայությամբ 8—12 ժամվա ընթացքում 50°-ում առաջացրել են մտնում նատրիումի ցիանիդի հետ և լավ ելքերով տալիս են համապատասխան նիտրիլները: Վերը նկարագրված ուսուցիչի նման են ընթանում նաև 1-քլոր-3-մեթիլ-5-ալիօքսիպենտեն-2-ի, ինչպես նաև 1-քլոր-5-ալիօքսիպենտեն-2-ի հետ:

Ստացված նիտրիլների կառուցվածքն ապացուցված է 1-նիտրիլ-3-ալիօքսիպենտեն-2-ի օրինակի վրա:

Վերը նկարագրված նիտրիլը կալիումի պերմանգանատի օդնույթում օքսիդացնելիս անջատված է մեթիլ-էթօքսիէթիլկետոն և ցիանքացախաթթու:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вартамян, Л. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 10, 195 (1957).
2. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 4, 427; 5, 541 (1946).
3. К. Г. Мизуч, Р. А. Лапина, Хим. наука и пром. 4, 5, 592 (1959).
4. M. Fellzon, M. Julia, С. г. 235, 1654 (1952); С. А. Вардамян, ЖПХ 25, 1322 (1952); В. Д. Азатян, М. А. Арахелян, Научно-исследовательские работы хим. институтов и лабораторий АН СССР 310, 1941—1943.
5. И. Н. Назаров, С. А. Вартамян, С. Г. Мацоян, В. Н. Жамагорцян, ЖОХ 23, 1986 (1953).
6. И. Хейльброн, Словарь органических соединений 1. ИЛ, Москва, 1944, 585.
7. С. А. Вартамян, Л. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, СХН 11, 263 (1958).