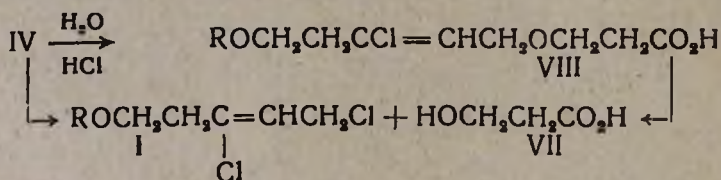


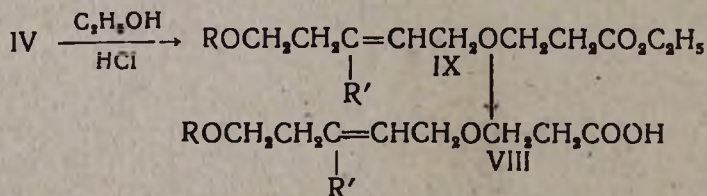
При гидрировании нитрила метоксипропионовой кислоты (IV, R' = H) в присутствии платинового катализатора в растворе сухого этилового спирта поглотилась одна молекула водорода и образовался метоксинитрил (V). Последний был получен также путем цианэтилирования 1-метоксипентан-5-ола (VI) с помощью акрилонитрила в присутствии порошкообразного едкого кали.

Интересно отметить, что при нагревании нитрилов (IV, R' = Cl) в концентрированной соляной кислоте вместо ожидаемых β-алкоксипропионовых кислот получают 1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентены (I) и β-оксипропионовая кислота (VII). Это могло произойти двояко. Под влиянием хлористого водорода нитрил (IV) расщепляется в соответствующий дихлорид (I) и β-оксипропионитрил, последний в кислой среде гидролизует в β-оксипропионовую кислоту. Или же, что более вероятно, сначала в кислой среде нитрил (IV) гидролизует в ожидаемую β-алкоксипропионовую кислоту (VIII) с последующим расщеплением последней с образованием тех же продуктов (I, VII).

Действительно, отдельным опытом показано, что кислота (VIII) под влиянием соляной кислоты также расщепляется с образованием дихлорида (I) и β-оксипропионовой кислоты:



Реакция алкоголиза β-алкоксипропионитрилов (IV) протекает гладко при нагревании сухого спиртового раствора соответствующего нитрила, насыщенного хлористым водородом. При этом с хорошими выходами получают эфиры β-алкоксипропионовых кислот (IX):



При омылении этих эфиров с помощью водной щелочи получены ожидаемые кислоты (VIII).

Экспериментальная часть

1-Окси-3-хлор-5-алкокси-2-пентены, 1-окси-3-метил-5-алкокси-2-пентены, 1-окси-5-алкокси-2-пентены и γ-хлоркротиловый спирт получены методами, описанными нами [2] и другими авторами [3].

Гидролиз 1-хлор-3-метил-5-метокси-2-пентена. Смесь 50 г 1-хлор-3-метил-5-метокси-2-пентена [4] и 400 мл 15%-ного водного раствора карбоната калия при интенсивном перемешивании кипятилась в течение 12 часов. Затем отделен верхний слой, водный слой экстрагирован эфиром, экстракт добавлен к верхнему слою и высушен сульфатом магния. Остаток после отгонки эфира разогнан в вакууме. Получено 40 г смеси изомерных спиртов. Вторичной разгонкой выделено: а) 20 г 3-окси-3-метил-5-метокси-1-пентена (выход 55,5%), т. кип. 82—5° при 12 мм; n_D^{20} 1,4390; d_4^{20} 0,9192. M_{RD} найдено 37,19, вычислено 37,23.

Найдено %: С 64,78; Н 11,00

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено %: С 64,61; Н 10,77.

б) 16 г 1-окси-3-метил-5-метокси-2-пентена-2 (выход 44,5%), т. кип. 101—104° при 12 мм; n_D^{20} 1,4605; d_4^{20} 0,9491. M_{RD} найдено 37,50, вычислено 37,23.

Найдено %: С 65,01; Н 10,82

$C_7H_{14}O_2$. Вычислено %: С 64,61; Н 10,77.

Отщепление хлористого водорода от хлороспирта (II, R = C_2H_5 ; R' = Cl). К 17,5 г едкого кали по каплям прибавлено 20 г хлороспирта. Смесь перемешивалась в течение 30 минут при комнатной температуре. Продукт экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме; получено 11,5 г 1-этокси-3-пентенола-5 (выход 73%) с т. кип. 104—106°/11 мм; n_D^{20} 1,4637.

Константы совпали с литературными данными [2а].

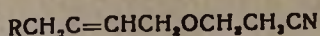
Цианэтилирование 5-алкоксиспиртов. В реакционную колбу внесено 0,5 моля соответствующего 5-алкоксиспирта и 4—5%-ного сухого порошкообразного едкого кали. При интенсивном перемешивании реакционной массы температура поддерживалась при 50—55°. Затем по каплям добавлено 0,5 моля свежеперегнанного акрилонитрила. Нагревание продолжено еще 3—4 часа при 55°. После окончания реакции содержимое колбы промыто водой, экстрагировано эфиром и высушено сульфатом магния. Остаток после удаления эфира перегнан в вакууме. Выходы и константы полученных β -алкоксипропионитрилов приведены в таблице 1.

Цианэтилирование 1-метокси-3-пентин-5-ола. Из 28 г 1-метокси-3-пентинола-5, 2 г едкого кали и 11,6 г свежеперегнанного акрилонитрила вышеописанным способом получено 26,5 г нитрила β -(метокси-3-пентин-5-ол)-пропионовой кислоты; выход 67,2%, т. кип. 128° при 4 мм; n_D^{20} 1,465; d_4^{20} 1,0184. M_{RD} найдено 45,10, вычислено 44,86.

Найдено %: N 8,19; 8,22

$C_9H_{15}O_2N$. Вычислено %: N 8,38.

Цианэтилирование 1-метокси-3-хлор-3-пентен-5-ола с водной щелочью. 25 г 1-метокси-3-хлор-3-пентен-5-ола, 25 мл воды и 4 г



R'

R	R	Выход в %	Т. кип. в С°	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
							найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	Cl	78	101—2°	3	1,4660	1,0959	40,17	40,48	8,49	8,77
CH ₃ OCH ₃	Cl	82,8	121—4°	2	1,4690	1,0940	51,71	51,27	6,71	6,87
C ₂ H ₅ OCH ₃	Cl	65,6	141—142°	6	1,4668	1,0631	56,60	55,89	5,81	6,40
C ₂ H ₇ OCH ₃	Cl	80,6	138—9°	3	1,4664	1,0496	60,14	60,50	6,10	6,04
CH ₃ OCH ₂	CH ₃	72	128—9	5	1,4610	0,9627	52,00	51,00	7,49	7,60
CH ₃ OCH ₂	H	52	98—100°	2	1,4508	0,9676	46,09	46,40	8,54	8,20

едкого кали нагревались на водяной бане до 50°. Затем по каплям добавлялось 9 г акрилонитрила. При интенсивном перемешивании реакционная масса кипятилась 10 часов. Дальнейшая обработка как описано выше. Получено 15 г (выход 44,3%) соответствующего нитрила, т. кип. 130—133° при 3 мм, n_D²⁰ 1,4705.

Гидрирование нитрила (IV, R'=H, R=CH₃). 4,5 г нитрила гидрировались в присутствии платинового катализатора (по Адамсу) в 20 мл абсолютного спирта. Поглощено 0,6 л водорода вместо требуемых 0,64 л. После удаления спирта получено 4 г насыщенного нитрила (выход 88,5%), т. кип. 102—5° при 11 мм; n_D²⁰ 1,4320, d₄²⁰ 0,9418. MR_D найдено 47,02, вычислено 46,87.

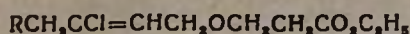
Найдено % N 8,09, 7,88

C₉H₁₇O₃N. Вычислено % N 8,10.

Алкоголиз нитрилов (IV). 50—70 мл абсолютного этилового спирта насыщены сухим хлористым водородом. Затем по каплям добавлено 0,15—0,2 моля соответствующего нитрила (IV). Смесь кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. При этом наблюдалось образование хлористого аммония. Реакционная смесь отфильтрована, и после удаления непрореагировавшего спирта к остатку добавлено 50—60 мл воды. Затем смесь экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и после отгонки эфира остаток разогнан в вакууме. Константы синтезированных эфиров приведены в таблице 2.

Гидролиз эфиров β-алкоксипропионовых кислот. Смесь соответствующего сложного эфира и 10%-ного раствора едкого натра (1:4) кипятилась на водяной бане в течение 5—6 часов, затем упарена до образования кристаллов. Последние подкислены соляной кислотой, кислота экстрагирована эфиром и высушена сульфатом магния. Получены органические кислоты, хорошо растворимые в воде. Молекулярные веса полученных кислот определены методом титрования 0,1 н. раствором

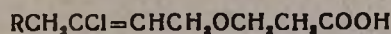
Таблица 2



R	Выход в %	Т. кип. в С°	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Найдено в %		Вычислено в %	
						найдено	вычислено	С	Н	С	Н
H	61	100—1	1	1,4540	1,0805	51,46	51,98	51,94	7,52	52,25	7,26
CH ₃ OCH ₂	60	125	1	1,4595	1,0841	63,08	62,34	52,04	7,42	52,69	7,58
C ₂ H ₅ OCH ₂	59	148—50	6	1,4590	1,0711	67,66	66,96	54,44	7,93	53,66	6,47
C ₃ H ₇ OCH ₂	48	150—2	5	1,4574	1,0531	71,93	71,99	56,50	7,86	56,00	8,20

едкого кали в присутствии фенолфталеина. Результаты хорошо совпадают с теоретическими. Константы кислот приведены в таблице 3.

Таблица 3



R	Выход в %	Т. кип. в С°	Давл. в мм	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		Анализ в %	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
H	54	120—2	2	1,4650	1,1067	44,35	42,11	19,78	19,80
CH ₃ OCH ₂	49	151—2	2	1,4721	1,1127	56,20	53,10	15,91	15,61
C ₂ H ₅ OCH ₂	50	155	1,5	1,4560	1,0918	59,70	57,72	14,95	15,01

Гидролиз β-алкоксипропионитрилов (IV) с помощью концентрированной соляной кислоты. Смесь 20 г нитрила (R=CH₃, R'=Cl) и 120 мл конц. соляной кислоты при перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 12 часов. После охлаждения смесь нейтрализована поташом, при этом образовался маслянистый слой. Нейтральные продукты экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния. Получено 10 г 1,3-дихлор-5-метокси-2-пентена с т. кип. 85—7° при 17 мм; n_D²⁰ 1,4751, что хорошо совпадает с литературными данными [2a]. Водный раствор солей органических кислот высушен на водяной бане, затем подкислен до кислой реакции и экстрагирован эфиром. После соответствующей обработки получено 6 г β-оксипропионовой кислоты, т. кип. 93—95° при 9 мм; n_D²⁰ 1,4590; d₄²⁰ 1,0519. Молекулярный вес найден 89,1, вычислен 90,0.

Аналогичные результаты получены при гидролизе в конц. соляной кислоте нитрила (IV, R=C₂H₅, R'=Cl) и 1-β-цианэтоксипропан-2-ола. В обоих случаях получены соответствующие дихлориды—1,3-дихлор-5-пропокси-2-пентен-2, 1,3-дихлорбутен-2 и β-оксипропионовая кислота.

Взаимодействие β-алкоксипропионовой кислоты VIII (R=CH₃) с конц. соляной кислотой. Смесь 5 г кислоты и 20 мл концентрированной соляной кислоты при перемешивании кипятилась на водяной бане в течение 5 часов. После соответствующей обра-

Известия XIV, 5—5

ботки получены 1,3-дихлор-5-метокси-2-пентен с т. кип. 90° при 18 мм, n_D^{20} 1,4755 и β -оксипропионовая кислота с т. кип. $99-101^\circ$ при 11 мм, n_D^{20} 1,4592.

Выводы

1. Показано, что 1-алкокси-3-хлор-3-пентен-5-олы, 1-алкокси-3-метил-3-пентен-5-олы, 1-алкокси-3-пентен-5-олы и γ -хлоркротиловый спирт в присутствии едкого кали вступают в реакцию цианэтилирования с акрилонитрилом.

2. При гидролизе 1-хлор-2-метил-5-метокси-2-пентенов получают два аллиловых спирта изомерного строения: 1-метокси-3-метил-3-пентен-5-ол, 1-метокси-3-метил-4-пентен-3-ол.

3. Установлено, что нитрилы (IV) расщепляются в конц. соляной кислоте с образованием исходных для спиртов дихлоридов—1,3-дихлор-5-алкокси-2-пентенов и β -оксипропионовой кислоты.

4. Показано, что с помощью сухого едкого кали можно с успехом отщепить хлористый водород от 1-алкокси-3-хлор-2-пентен-5-олов.

5. Изучена реакция гидролиза и алкоголиза β -алкоксипропионитрилов (IV).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 29 V 1961

Ս. Հ. Վարդանյան, Հ. Հ. Թոսունյան, Լ. Գ. Մեսրոպյան

ԱԼԼԻԼՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում IV: 1-Ալկոքսի-3-ալկեն-5-ոլների ցիանէթիլումը և ստացված ալկոքսիցիտրիլների փոխարկությունները

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է մեր լաբորատորիայում սինթեզված ալկոքսի խմբեր պարունակող էթիլենային և ացետիլենային սպիրտների ցիանէթիլման անակցիան: Պարզված է, որ չոր հիմքի ներկայությամբ, ինչպես նաև հիմքի ջրային լուծույթում հիշյալ սպիրտները ենթարկվում են ցիանէթիլման, լավ ելքերով առաջացնելով համապատասխան β -ալկոքսիպրոպիոնիտրիլներ:

Պատինի կատալիզատորի ներկայությամբ β -ալկոքսիպրոպիոնիտրիլը (IV, $R=CH_3$, $R'=H$) հիդրեզիս ստացվում է հազեցած նիտրիլ (V), որը ստացվում է նաև մեթոքսիպենտանոլի և ալրիլանիտրիլի փոխազդեցությունից: Այս նիտրիլները (IV) խիտ աղաթթվում եռացնելիս ենթարկվում են ճեղքման, առաջացնելով 1,3-դիքլոր-5-ալկոքսի-2-պենտեններ և β -օքսիպրոպիոնաթթու: Վերոհիշյալ պայմաններում β -ալկոքսիպրոպիոնաթթուն (VIII) համանման ձևով ենթարկվում է ճեղքման, առաջացնելով համապատասխան թթու (VII) և դիքլորիդ (I):

β-ալկոքսիպրոպիոնիտրիլները (IV) քլորըրածնով հագեցած չոր էթանոլի
լուծույթում և նիթարկում են ակոհոլիզի, առաջացնելով համադատասխան
թթուների էսթերներ (IX): Վերջիններս հլմք] ներկալուծյամբ հիդրոլիզվե-
լով աալիս ևն β-ալկոքսիպրոպիոնաթթուներ (VIII):

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. O. Bayer, Angew. Chem. 61, 229 (1949); J. H. Mac Gregor, C. Pugh. Soc. 1945, 535.
2a. С. А. Вартамян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957); 6. ЖОХ
5, 1624 (1961).
3. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 5, 541 (1946); А. К. Клебан-
ский, К. К. Чевычалова, Синт. каучук 8, 16 (1935).