

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

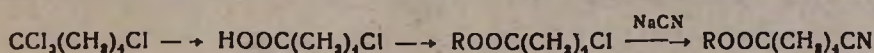
С. Г. Агбальян и Л. А. Нерсисян

Лабораторный метод получения δ-цианвалерияновой кислоты и ее эфиров

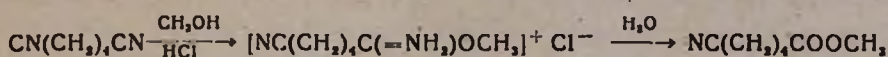
В качестве промежуточных продуктов в синтезе 3,4-дигидроизохинолин-1-полиметилкарбонновых кислот необходимо было иметь эфиры ω-цианкарбонновых кислот [1]:

$$\text{CN}(\text{CH}_2)_n\text{COOR}$$

Эфиры δ-цианвалерияновой кислоты мы синтезировали, исходя из продукта теломеризации этилена, α,α,α,ω-тетрахлорпентана [2]:



Был известен также метод, разработанный Зильберманом с сотрудниками и заключающийся в переводе адипонитрила через солянокислый иминоэфир в метиловый эфир δ-цианвалерияновой кислоты [3]:

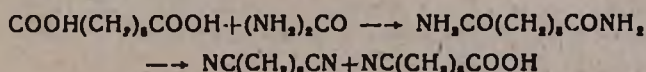


Второй метод казался предпочтительнее, так как исключал применение цианистого натрия. Исходный адипонитрил, необходимый для синтеза δ-цианвалерияновой кислоты по этому методу, мы хотели получить взаимодействием мочевины с адипиновой кислотой и последующей дегидратацией образовавшегося диамида адипиновой кислоты до адипонитрила. Обе стадии этой реакции были изучены в отдельности. Так, Рахман получил диамид адипиновой кислоты взаимодействием ее с мочевиной [4]. Дегидратация амидов в присутствии пятиокиси и хлорокиси фосфора является общепринятым методом.

Однако наши опыты показали, что в присутствии пятиокиси фосфора часто происходит осмоление сырого диамида адипиновой кислоты. Поэтому мы решили дегидратировать диамид пиролизом в вакууме.

В ходе работ было установлено, что при пиролизе сырого диамида адипиновой кислоты в определенных условиях образуются лишь следы адипонитрила; в основном образуется δ-цианвалерияновая кислота.

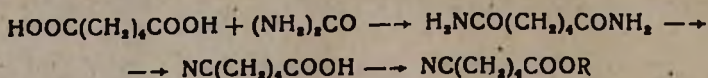
Эти данные хорошо согласуются с данными Биггса и Бишопы, которые нашли, что пиролиз диамида себаценовой кислоты в отсутствии избытка аммиака дает кроме динитрила себаценовой кислоты также и мононитрил [5]:



Аналогичный результат получен ими и при пиролизе чистого диамида и диаммониевой соли.

Мононитрил себаценовой кислоты не может быть перегнан даже в вакууме, так как происходит диспропорционирование в динитрил и себаценовую кислоту.

При проведении пиролиза в мягких условиях (температура металлической бани 250—260°, отгонка в вакууме водоструйного насоса) в основном образовывалась δ -цианвалериановая кислота, которую мы сразу же переводили в соответствующие эфиры кипячением со спиртами в присутствии серной кислоты*:



Возможно, что такое течение реакции, приводящее к образованию лишь δ -цианвалериановых кислот, зависит не только от экспериментальных условий, но также и от специфической молекулярной конфигурации производных адипиновой кислоты; нелинейным строением адипиновой кислоты объясняют избирательную реакционную способность одной из двух функциональных групп ее производных [7].

Экспериментальная часть**

δ -Цианвалериановая кислота. В 250 мл колбу Вюрца, снабженную капилляром и нисходящим холодильником, поместили 146 г (1 моль) адипиновой кислоты и 72 г (1,2 моля) мочевины. Смесь нагрели на металлической бане до получения однородного расплава, причем выделились пары воды и углекислый газ. Затем включили водоструйный насос и перегнали при температуре бани 250—260°. Дистиллят перенесен в делительную воронку вместе с 200 мл эфира и экстрагирован трижды 3%-ным водным аммиаком (250 мл). В эфире после отгонки растворителя найдены лишь следы адипонитрила.

Водный раствор подкислили концентрированной соляной кислотой до кислой реакции на конго, затем упарили на водяной бане до общего объема в 200 мл. Образовавшийся масляный слой экстрагировали многократно эфиром, экстракты высушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки эфира получили 49,7—52 г сырой δ -цианвалериановой кислоты (39,1—40,9) в виде желтого масла.

Метилловый эфир δ -цианвалериановой кислоты. 49,7 г сырой δ -цианвалериановой кислоты нагревали с 250 мл абсолютного метилового спирта и 1 мл серной кислоты. После обычной обработки получили 34 г (61,7%) метилового эфира δ -цианвалериановой кислоты в виде бесцветной подвижной жидкости; т. кип. 118—120°/9 мм

* Карозерс показал, что при нагревании δ -цианвалериановой кислоты идут две обратимые реакции—образуются адипимид, адипиновая кислота и адипонитрил [6].

** При участии Р. Г. Бабаяна.

(лит. данные: $119-120^\circ/9$ мм [3]), n_D^{20} 1,4295 (лит. данные: n_D^{15} 1,4315 [3]), d_4^{20} 1,0205. MR_D найдено 35,70, вычислено 35,99.

Найдено %: N 9,68

$C_7H_{11}O_2N$. Вычислено %: N 9,92.

Этиловый эфир δ -цианвалериановой кислоты. Из 49 г сырой δ -цианвалериановой кислоты и 200 мл метилового спирта в присутствии 1 мл серной кислоты получили 37 г (61,8%) метилового эфира δ -цианвалериановой кислоты с т. кип. $119-120^\circ/5$ мм (лит. данные: $135^\circ/15$ мм [3]), n_D^{20} 1,4330 (лит. данные: n_D^{20} 1,4350 [3]).

Найдено %: - N 9,32

$C_8H_{13}O_2N$. Вычислено %: N 9,03.

Гидразид δ -цианвалериановой кислоты. Нагревали 15,5 г (0,1 моля) этилового эфира δ -цианвалериановой кислоты с 9 г (0,15 моля) 80%-ного гидразин-гидрата в 20 мл абсолютного этилового спирта. Через 10 часов отфильтровали белые чешуйчатые кристаллы гидразида с т. пл. 178° . Выход 11,7 г.

Найдено %: N 30,31

$C_8H_{11}N_3O$. Вычислено %: N 29,80.

В ы в о д

Разработан лабораторный метод получения δ -цианвалериановой кислоты, заключающийся в перегонке адипиновой кислоты с мочевиной (1:1,2) при температуре бани $250-260^\circ$ в вакууме водоструйного насоса (30—40 мм).

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 16 IV 1963

Ս. Գ. Ազբալյան և Լ. Ս. Ներսիսյան

ՏՆՏԵՍԱԿԱՆԱՅԻՆԱԴՐՈՒՄԻ ՍՏԱՑՄԱՆ ԼԱԲՈՐԱՏՈՐԻԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ ադիպինաթթվի և միզանյութի փոխադրմամբ ստացված ադիպինաթթվի դիամիդի պիրոլիզոմ, նաև պալմաններին, կարող է գոլանալ ադիպինաթթվի դինիտրիլը կամ մոնոնիտրիլը, այսինքն δ -ցիանվալերիանաթթու:

Գիրոլիզի մեղմ պալմաններում (մետաղական բաղնիքի ջերմաստիճանը $250-260^\circ$ և ջրային պոմպով 30—40 մմ-ում թորելիս) հիմնականում գոլանում է δ -ցիանվալերիանաթթու:

Սինթեզված թթվից ստացել ենք համապատասխան մեթիլ- և էթիլէսթերները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Агбалян, Л. А. Нерсисян, А. О. Ншанян, Изв. АН Арм ССР, ХН 18, 77 (1963).
2. А. Н. Несмеянов, П. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН 1855, 227.
3. Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, ЖОХ 29, 3039 (1959).
4. *Aziz-Ur-Rahman*, Rec. trav. chim. 75, 164 (1956).
5. B. S. Biggs, W. S. Bishop, J. Am. Chem. Soc. 63, 944 (1941); Патент США 2,322,914 [С. А. 38, 118 (1944)]; Org. Synth., Coll. vol. III, 768.
6. W. H. Carothers, J. F. Berchet, J. Am. Chem. Soc. 52, 5289 (1930).
7. Е. Н. Зильберман, Н. К. Туйкова, Н. А. Рыбакова, К. Л. Фишер, ЖОХ 31, 2040 (1961); Е. Н. Зильберман, Н. А. Рыбакова, ЖОХ 29, 334/ (1959).