

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

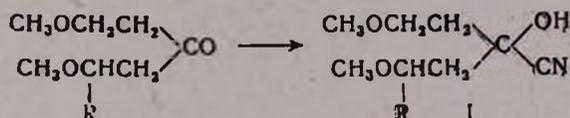
УДК 542.91+547.47'052

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКОКСИЦИАНГИДРИНОВ

С. А. ВАРТАНЯН, Л. Г. ГРИГОРЯН и В. Н. ЖАМАГОРЦЯН

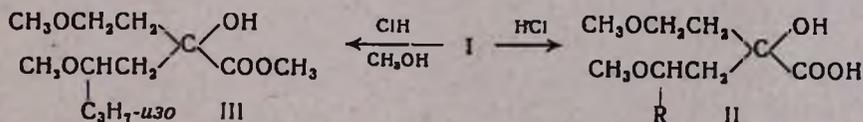
В литературе имеется много данных о синтезе и превращениях  $\alpha$ -оксинитрилов, получаемых путем конденсации синильной кислоты с карбонилсодержащими соединениями [1]. Было установлено также, что  $\beta$ -алкоксикетоны в обычных условиях легко конденсируются с синильной кислотой, образуя соответствующие  $\gamma$ -алкокси- $\alpha$ -оксинитрилы [2].

В настоящей работе нами показано, что при взаимодействии синильной кислоты с  $\beta, \beta'$ -диалкоксикетонами происходит аналогичная конденсация и образуются соответствующие  $\gamma$ -алкокси- $\alpha$ -оксинитрилы I — бесцветные, подвижные жидкости с характерным запахом.



Установлено, что при нагревании смеси оксинитрилов с дымящей соляной кислотой в течение 4—5 часов при 70—80° образуются  $\gamma$ -алкокси- $\alpha$ -оксикарбоновые кислоты II.

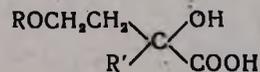
Реакция алкоголиза нитрила I ( $\text{R} = \text{изо-C}_3\text{H}_7$ ) в растворе метанола протекает гладко при насыщении раствора нитрила в метиловом спирте хлористым водородом; при этом получаем метиловый эфир карбоновой кислоты III.



Экспериментальная часть

**Синтез циангидринов.** В закрытой системе при интенсивном перемешивании к смеси 12 мл воды, 4,9 г (0,1 моля) цианистого натрия и 15 г (0,098 моля) 1,5-диметокси-6-метилгептан-3-она через капельную воронку в течение 4—4,5 часов прибавлялось 30 г 30%-ного раствора серной кислоты. Температура реакционной смеси поддержи-

Таблица 2



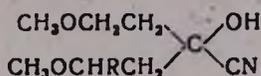
R	R'	Выход, %	Т. кип., °C/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		Анализ, %			
							найдено	вычислено	С		Н	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	35,69	92/1	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	1,4540	1,064	41,23	39,35	51,96	52,09	8,57	8,64
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	53,57	102/2	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	1,4520	1,103	43,04	43,97	54,76	54,54	9,12	9,09
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	51,14	117/2	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	1,4470	1,014	50,07	48,58	56,93	56,84	9,81	9,47
CH <sub>3</sub> CH—CH <sub>2</sub> *   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	60,06	99/1	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	1,4490	1,005	50,71	48,58	57,00	56,84	9,68	9,47
CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> *   CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	68,03	111—112/1	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	1,4500	1,000	54,81	53,20	59,00	58,82	10,12	9,80
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OCHCH <sub>2</sub>   C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	61,31	142/2,5	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>5</sub>	1,4578	—	—	—	56,68	56,41	9,30	9,40

\* Серебряная соль. Найдено %: Ag 36,13. C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>Ag. Вычислено %: Ag 36,36.

\*\* Серебряная соль. Найдено %: Ag 31,11. C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>Ag. Вычислено %: Ag 31,19.

ввалась в пределах 20—25°. Реакция заканчивалась в течение 30—32 часов. Образовавшийся маслянистый слой отделялся, к нему прибавлялся эфирный экстракт водного слоя, эфирный раствор высушивался сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. Остальные циангидрины получались аналогично. Константы синтезированных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1



R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	Молекулярная формула	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR <sub>D</sub>		% N	
						найдено	вычислено	найдено	вычислено
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	52,10	115/1	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	1,4348	0,9812	57,15	57,62	7,00	6,51
изо-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	49,65	114/1	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	1,4400	0,9868	57,42	57,62	6,90	6,51
изо-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	58,82	117—118/1	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub>	1,4450	0,9809	62,14	62,24	6,40	6,11

**Гидролиз α-окси-γ-алкоксициангидринов.** Смесь 2,5 г алкоксициангидрина I, 8 мл конц. соляной кислоты нагревалась на водяной бане при 80—85° в течение 3,5—4 часов. Реакционная масса разбавлялась 10 мл воды, продукт экстрагировался эфиром, эфирный экстракт промывался водой, высушивался сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Константы полученных оксикислот приведены в таблице 2.

**Получение метилового эфира α-окси-γ-алкоксикарбоновой кислоты.** Через раствор 3 г (0,014 моля) алкоксициангидрина II (R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-изо) в 5 мл сухого метанола при охлаждении смесью льда и соли (—10°), в течение 3—3,5 часов пропускался ток сухого хлористого водорода. Затем при охлаждении в течение 15 минут прибавлялось 20 мл воды. Продукт реакции экстрагировался эфиром. Эфирные экстракты соединялись, промывались водой и высушивались сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегонялся в вакууме. Получено 2,2 г (63,58%) метилового эфира α-окси-γ-алкоксикарбоновой кислоты; т. кип. 106° при 1 мм;  $n_D^{20}$  1,4440;  $d_4^{20}$  1,0302. MR<sub>D</sub> найдено 63,96, вычислено 63,98. Найдено %: С 58,10, Н 10,00. C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено %: С 58,04, Н 9,68.

Институт органической химии  
АН АрмССР

Поступило 5 X 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

- И. Н. Назаров, Б. В. Унковский, ЖОХ, 26, 3181 (1956).
- С. А. Вартамян, Р. С. Гули-Кехвян, Изв. АН АрмССР, ФМЕТИ, 7, 45, 61 (1954).