

ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭФИРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ α -, β - и γ -НИТРИЛЬНОЙ И КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУПП

М. С. САРГСЯН, А. Т. МАНУКЯН, С. А. МКРТУМЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

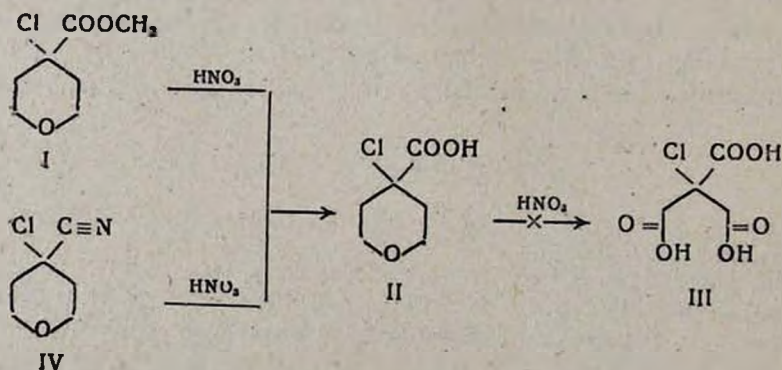
Поступило 2 VII 1987

Исследовано окисление циклических и ациклических эфиров, содержащих нитрильную и карбоксильную группировки азотной кислотой. Эфиры, в которых карбоксильная или нитрильная группа находится в α -, β - или γ -положении к эфирной связи, не окисляются. Если же эти группы вводятся в δ -положение, то происходит окисление с образованием соответствующей кислоты.

Библ. ссылок 15.

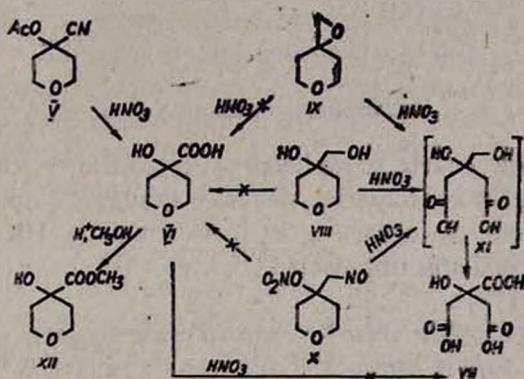
Циклические и ациклические эфиры, в отличие от их углеводородных аналогов, исключительно легко окисляются оксидами азота и азотной кислотой. В результате с высокими выходами образуются моно- и поликарбоновые кислоты [1—5]. Примеров простых эфиров, не склонных вступать в эту реакцию, единицы [6, 7]. Поэтому до сих пор нет достоверных данных о структурных элементах, приводящих к предотвращению окисления эфиров азотной кислотой. Очевидно, что решение этого вопроса существенно облегчило бы планирование многих синтезов.

В этом отношении довольно интересные данные получены нами при окислении некоторых производных тетрагидропирана. Выяснилось, что 4-карбокси-4-хлортетрагидропиран (II) не окисляется в соответствующую трикарбоновую кислоту III даже после многочасового кипячения с 70% азотной кислотой при 100—110°. В тех же условиях метиловый эфир I и нитрил IV этой кислоты превращаются в кислоту II с выходами 85 и 97% соответственно.

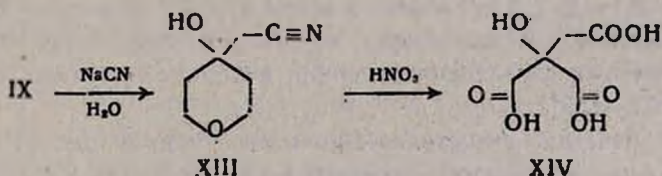


Окисление простой эфирной группировки также предотвращается в 4-ацетокси-4-циантетрагидропиране (V). Последний подвергается толь-

ко гидролизу с образованием 4-гидрокси-4-карбокситетрагидропирана (VI), который далее не окисляется до лимонной кислоты (VII). Это означает, что окисление 4-гидрокси-4-гидроксиметилтетрагидропирана (VIII) [8] и 4,4-оксаметилентетрагидропирана (IX) [9] или аддуктов оксидов азота с 4-метилентетрагидропираном (X) [5] в лимонную кислоту (VII) начинается с эфирной метиленовой группы пиранового цикла (промежуточное соединение XI), а не с экзоциклической метиленовой группы (промежуточное соединение VI). Получен метиловый эфир кислоты VI.

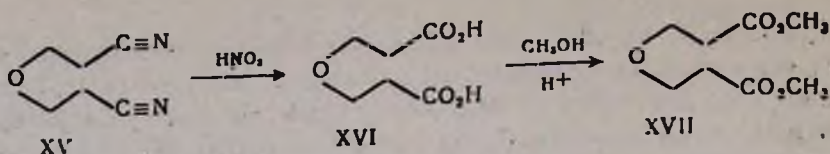


С целью выяснения причины такой необычной реакционной способности производных тетрагидропирана мы подвергли окислению азотной кислотой 4-гидрокси-4-цианметилтетрагидропиран (XIII). Показано, что этот нитрил, в отличие от нитрила V легко окисляется в трикарбоновую кислоту XIV. Нитрил XIII был синтезирован циангидрированием 4,4-оксаметилентетрагидропирана (IX).

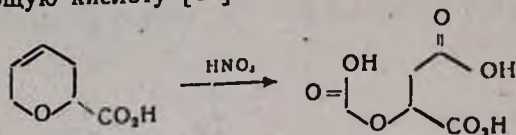


Сопоставив эти данные с данными по окислению 4-гидрокси-4-метилтетрагидропирана [10] и 4-хлортетрагидропирана [3], можно предположить, что предотвращение окисления эфирной группы в соединениях I, II, IV и V обусловлено влиянием нитрильной и карбоксильной групп, находящихся в γ -положении.

Если это действительно так, то следовало бы ожидать, что окисление таких эфиров, как диэтиленгликоль или бис(2-цианэтиловый) эфир (XV), где нитрильные группы находятся в β -положении, остановится на стадии образования эфирокислот. Действительно, нами показано, что динитрил XV при взаимодействии с азотной кислотой образует дикислоту XVI, а диэтиленгликоль—дигликолевую кислоту [6]. Получен диметиловый эфир кислоты XVI.



Другим примером, подтверждающим справедливость сделанного предположения, является окисление 2-карбокси-3,6-дигидро-2H-пирана в соответствующую кислоту [11].



Экспериментальная часть

Спектры ПМР сняты на приборе «Perkin-Elmer R-12B» с рабочей частотой 60 МГц. В качестве внутреннего стандарта применяли ГМДС. Приведены химические сдвиги в м. д. по δ шкале. ИК спектры сняты на приборе UR-20. Сложный эфир I и нитрил IV получены по [12], соединение V—по [13].

Окисление 4-карбметокси-4-хлортетрагидропирана (I) азотной кислотой. К 50 мл азотной кислоты (70%) при комнатной температуре добавляют 0,1 г нитрита натрия, а затем при 30° по каплям прибавляют 8,9 г (0,05 моля) I. Реакционную смесь кипятят 10 ч, затем удаляют основную часть азотной кислоты, к остатку добавляют воду и отгоняют. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают водой и сушат. Получают 7 г (85%) соединения II, т. пл. 156° [12].

Взаимодействие 4-хлор-4-циантетрагидропирана (IV) с азотной кислотой. К 30 мл азотной кислоты (50%) при комнатной температуре добавляют 0,1 г нитрита натрия, а затем при 30° по каплям прибавляют 5 г (0,03 моля) IV. Реакционную смесь перемешивают при 90—100° 6 ч. После обработки по вышеприведенной методике получают 4,8 г (97%) II, т. пл. 154—155°.

Взаимодействие 4-ацетокси-4-циантетрагидропирана (V) с азотной кислотой. Аналогичным образом при взаимодействии 8,9 г (0,05 моля) V с 50 мл (50%) азотной кислоты получают 6 г (80%) VI, т. пл. 64—65° (из воды). Найдено %: С 49,70; Н 7,00. $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$. Вычислено %: С 49,31; Н 6,84. ПМР спектр (в воде): 1,7—2,2 м (4H, CH_2CCH_2), 3,70—3,95 м (4H, CH_2OSCH_2).

4-Гидрокси-4-метоксикарбонилтетрагидропиран (XII). Смесь 5 г (0,034 моля) VI, 30 мл метанола и 0,5 г серной кислоты кипятят 10 ч. После удаления метанола к остатку добавляют воду и экстрагируют эфиром, промывают водой, сушат сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 3,2 г (60%) XII, т. кип. 122—126°/15 мм, n_D^{20} 1,4610, d_4^{20} 1,0380. Найдено %: С 51,82; Н 7,98. $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$. Вычислено %: С 52,50; Н 7,50. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1750 (CO), 3100—3580 (OH). ПМР спектр (в CCl_4): 1,2—2,3 м (4H, CH_2CCH_2), 3,6 с (3H, CH_3), 3,4—3,8 м (4H, CH_2OSCH_2), 4,45 уш. с. (1H, OH).

4-Гидрокси-4-цианметилтетрагидропиран (XIII). К раствору 4,5 г (0,09 моля) цианистого натрия и 15 мл воды при 20° прибавляют 7,6 г (0,065 моля) IX и перемешивают при этой же температуре 2 ч. Экстрагируют эфиром, высушивают сернокислым магнием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,5 г (48%) XIII, т. кип. 164—165°/3 мм, т. пл. 74—75°. Найдено %: С 59,43; Н 7,38; N 9,61. $C_7H_{11}NO_2$. Вычислено %: С 59,57; Н 7,80; N 9,93. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 2240 (CN), 3100—3500 (OH). ПМР спектр [в $(CD_3)_2SO$]: 1,8 т (4Н, CH_2CCH_2), 2,65 с (2Н, CH_2), 3,65 т (4Н, CH_2OCH_2), 5,15 уш. с (1Н, OH).

Окисление 4-гидрокси-4-цианметилтетрагидропирана (XIII) азотной кислотой. Аналогично вышеприведенной методике окисления при взаимодействии 5 г (0,035 моля) XIII с 35 мл азотной кислоты (50%) получают 4,1 г (60%) XIV т. пл. 122 [14].

Дипропионовая кислота (XVI). Аналогично при взаимодействии 12,4 г (0,01 моля) эфира XV с 100 мл азотной кислоты (50%) получают 15 г (90%) XVI, т. пл. 48—49° [15].

Диметиловый эфир дипропионовой кислоты (XVII). Смесь 16,2 г (0,1 моля) XVI, 100 мл метанола и 0,5 мл серной кислоты кипятят 10 ч. После удаления метанола и обычной обработки получают 11,4 г (60%) XVII, т. кип. 90—91°/3 мм, n_D^{20} 1,4332. Найдено %: С 50,01; Н 7,18. $C_8H_{14}O_5$. Вычислено %: С 50,53; Н 7,36. ПМР спектр (в CCl_4): 2,45 т (4Н, CH_2CO), 3,63 с (6Н, CH_3), 3,53—3,83 т (4Н, CH_2OCH_2).

ԵԹԵՐՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԱՐԳԵԱԿԱՌԻՄԸ ԱՋՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎՈՎ
 α -, β - և γ -ՆԻՏՐԻԼԱՅԻՆ ԵՎ ԿԱՐԲՕՔՍԻԼԱՅԻՆ ԽՄԲԵՐԻ ԱՋԴԵՑՈՒԹՅԱՄԲ

Մ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Ա. Թ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ, Ս. Հ. ՄԿՐՏՈՒՄՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է նիտրիլային և կարբոքսիլային խմբեր պարունակող ցիկլիկ և ացիկլիկ եթերների օքսիդացումն ազոտական թթվով: Ցույց է տրված, որ α -, β - և γ -դիրքերում գտնվող նիտրիլային և կարբոքսիլային խմբերն արգելակում են համապատասխան եթերների օքսիդացումը: Մինչդեռ, եթե նշված խմբերը գտնվում են δ -դիրքերում, ապա այդպիսի եթերներն օքսիդանում են:

PREVENTION OF OXIDATION REACTION OF ETHERS BY NITRIC ACID AS A RESULT OF INFLUENCE OF CYANO AND CARBOXY GROUPS IN α -, β - AND γ -POSITIONS

M. S. SARGSIAN, A. T. MANUKIAN, S. H. MKRTUMIAN and A. A. GUEVORKIAN

The oxidation reaction of some cyclic and acyclic ethers containing cyano and carboxy groups by nitric acid, has been investigated. It has been shown that these groups in α -, β - and γ -(but not in δ)-positions prevent the oxidation of the corresponding ethers.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лебедев Н. Н., Козлов В. М. — ЖОрХ, 1966, т. 2, № 2, с. 261.
2. Пат. 867688 (1953) ФРГ. — С. А., 1954, vol. 48, 11487e.
3. Stapp P. R., Drake C. A. — J. Org. Chem., 1971, vol. 36, № 4, p. 522.
4. Ogata T., Sawaki T. — J. Am. Chem. Soc., 1966, vol. 88, № 24, p. 5832.
5. Авт. свид. 1154266 (1985), СССР (Геворкян А. А., Аракелян А. С., Саргсян М. С., Косьян С. М., Блажнин Ю. М., Огородников С. К., Маялян Ш. М., Мацоян С. Г., Казарян П. И. — Бюлл. изобр., 1985, № 17.
6. Пат. 2244243 (1974) ФРГ—РЖХ, 1975, 2Н63П.
7. Strojny E. J., Iwatasa R. T., Frevel L. K. — J. Am. Chem. Soc., 1971, vol. 93, № 5, p. 1171.
8. Геворкян А. А., Казарян П. И., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — ХГС, 1983, № 7, с. 891.
9. Геворкян А. А., Саргсян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 133.
10. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 9, с. 577.
11. Пат. 2510216 (1975) ФРГ—С. А., 1976, vol. 85, 176854.
12. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 2, с. 129.
13. Саргсян М. С., Мкртумян С. А., Геворкян А. А. — Арм. хим. ж., 1985, т. 38, № 8, с. 494.
14. Stetter H., Deor M. — Chem. Ber., 1953, Bd. 86, № 5, S. 589.
15. Пат. 3879452 (1971) США — РЖХ, 1976, 2Н49П.

Армянский химический журнал, т. 40, № 9, стр. 552—560 (1987 г.)

УДК 548.0 : 53+547.822.3+547.772:

СИНТЕЗ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-5-(1'-МЕТИЛ-4'-ПИПЕРИДИЛ)- ПИРАЗОЛА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ДИЙОДИДА 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛ- 5-(1'-МЕТИЛ-4'-ПИРИДИНИИ)ПИРАЗОЛИЯ

Р. С. ВАРТАНЯН, Р. С. ШАГИНЯН, Ж. В. КАЗАРЯН,
А. А. КАРАПЕТЯН в Ю. Т. СТРУЧКОВ

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Минджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва

Поступило 18 VI 1986

Осуществлен синтез 1-фенил-3-метил-5-(1'-метил-4'-пиперидил)пиразола. Проведено рентгеноструктурное исследование дийодида 1-фенил-2,3-диметил-5-(1'-метил-4'-пиперидиний)пиразолия.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 11.

Исследования в области синтеза функционально замещенных насыщенных шестичленных гетероциклов привели к разработке ряда способов синтеза их β-дикарбонильных производных [1—3]. Однако предложенные способы, практически в равной степени применимые для синтеза производных тетрагидропирана и тетрагидротииопирана, оказались безрезультатными для синтеза 1-(N'-алкил-4'-пиперидил)-1,3-бутан-