

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

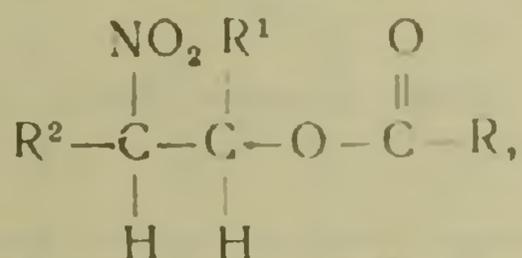
В. И. Исагулянц, академик АН Армянской ССР, Э. Л. Маркосян и А. Ф. Гросман

Синтез эфиров γ -метил- γ -нитровалериановой кислоты в присутствии ионитов

(Представлено 16/VII 1963)

В настоящее время огромное практическое значение имеет изучение путей получения производных нитропарафинов.

Интерес представляют сложные эфиры нитрокарбоновых кислот. Они применяются (¹) в качестве инсектицидов, пластификаторов и как промежуточные соединения для синтеза аминокислот, аминок спиртов, нитроамидов. Нитроэфиры—(²)



где R—фенил, метил-,этил- и пропи-л-радикалы, R¹—метил, этил- и пропи-л-радикалы, R²—водород, метил-этил- и пропи-л-радикалы, могут быть применены для стабилизации смазочных масел.

В литературе описан синтез метилового эфира γ -нитро- γ -метил-валериановой кислоты (³⁻⁴) в присутствии различных щелочных катализаторов, таких, как алкоголята щелочных металлов, диалкил-, триалкиламины, пиридин. Нами он был получен конденсацией нитропропана-2 с метилакрилатом в присутствии отечественных анионитов АВ-17, АВ-18. Переэтерификацией метилового эфира γ -нитро- γ -метилвалериановой кислоты высшими спиртами в присутствии катионита КУ-2 были получены высшие эфиры.

Перед применением аниониты переводились в активную форму обработкой 4%-ным раствором едкого натра или 7%-ным раствором соды, а затем промывались дистиллированной водой. Реакция присоединения нитропропана-2 к метилакрилату протекает очень легко в присутствии анионита АВ-17. Катализатор можно использовать многократно, но выход продукта реакции с увеличением кратности использования уменьшается.

Результаты опытов сведены в табл. 1.

На выход эфира влияет и количество катализатора.

Таблица 1

№ п/п	Исходные вещества						Время реакции	Температура	Получено метилового эфира γ -метил- γ -нитровалериановой кислоты	
	Нитропропан-2		Метилакрилат		АВ-17					
	г	моль	г	моль	г**	крат. работ.				
1	8,9	0,1	12,8	0,15	4,24	4	2	50	12,2	69,7
2	8,9	0,1	17,2	0,2	5,2	1	3	50	10,9	62,8
3	8,9	0,1	17,2	0,2	5,2	3	4	50	13,3	76,0
4	8,9	0,1	17,2	0,2	5,2	1	3	60	14,7	84,0
5	8,9	0,1	17,2	0,2	5,2	1	2,45*	при комн. т-ре	7,8	44,6
6	8,9	0,1	17,2	0,2	5,2	1	1	60	9,8	56,2
7	8,9	0,1	17,2	0,2	5,2	1	2	60	13,6	78,0

Таблица 2

Марки катализаторов	Количество катализатора (% от общей суммы реагентов)	Выход нитроэфира (% от теории)
АВ-18	10	60,8
	20	60,5
	40	71,5
АВ-17	10	60,8
	20	62,8
	50	84,0

Примечание: время реакции более трех часов; температура реакции 60—80 °С.

Таблица 3

№ п/п	Исходные соединения				Катализатор КУ-2	Время реакции	Получено		
	Метил- γ -нитро- γ -метилвалериан. кислоты		Спирты				г	% от теории	
	г	мол.	г	мол.					
1	17,5	0,1	бутиловый 14,8	0,2	8	25	2,0	15,5	71
2	35	0,2	изоамиловый 37,2	0,4	18	25	5,20	44	96,5
3	17,5	0,1	гексил- 20,4	0,2	9,5	25	2,30	16,7	67
4	17,5	0,1	гептиловый 23,6	0,2	14,6	25	2,0	17,9	70
5	17,5	0,1	октиловый 26	0,2	10	25	2,0	19,9	73
6	17,5	0,1	нониловый 28,2	0,2	23	50	1,0	22,5	78,4

Примечание: температура реакции во всех опытах 125—135 °С.

* Без перемешивания.

** Взятое количество составляет 20 % от общей суммы реагентов.

Таблица 4

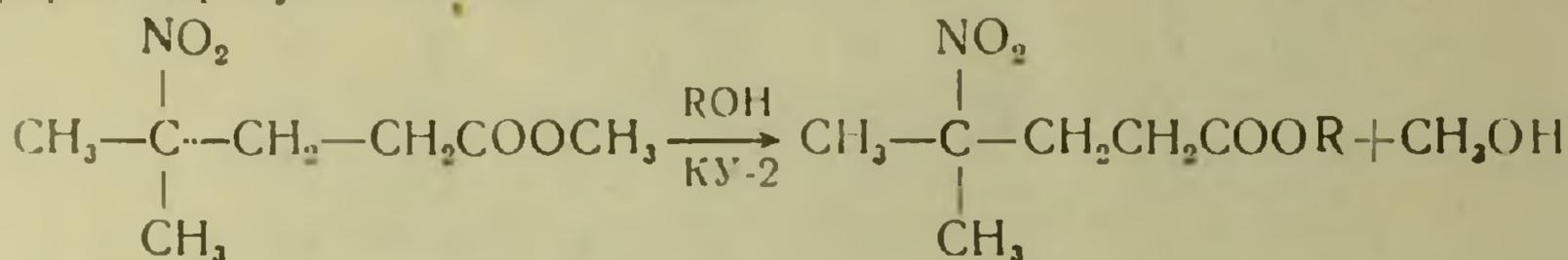
Эфиры:	Температура кипения, °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Эфирное число		MRD		Элементарный состав, %						
								С		Н		N		
				расч.	найд.	расч.	найд.	расч.	найд.	расч.	найд.	расч.	найд.	
1	γ-нитро-γ-метилвалериановая кислота, бутиловый эфир	138—143/7	1,4440	1,0436	258	257	55,6	55,2	55,29	54,58	8,75	8,70	6,45	6,20
2	γ-нитро-γ-метилвалериановая кислота, изоамиловый эфир	135—138/3	1,4442	1,0306	242	241	60,32	59,56	57,14	56,67	9,09	9,05	6,06	6,13
3	γ-нитро-γ-метилвалериановая кислота, гексиловый эфир	159—163/7	1,4460	1,0105	228	223	64,7	64,6	57,90	58,8	9,24	9,42	5,63	6,00
4	γ-нитро-γ-метилвалериановая кислота, гептиловый эфир	168—173/5	1,4472	0,9992	216	212	69,6	68,40	60,91	59,31	9,77	9,72	5,47	5,64
5	γ-нитро-γ-метилвалериановая кислота, октиловый эфир	173—175/2	1,4482	0,9857	205	211	74,2	74,19	61,80	62,6	9,89	10,1	5,13	4,94
6	γ-нитро-γ-метилвалериановая кислота, нониловый эфир	175—177/2	1,4502	0,9768	195	194,5	78,93	78,99	62,70	62,97	10,1	10,18	4,88	4,87

Как видно из табл. 1 и 2, реакция проводилась при температурах, не превышающих 80°, так как аниониты термостойки до 80°. Следует отметить, что при высоких температурах активность катализатора с кратностью его использования снижается гораздо быстрее, чем при низких температурах, очевидно, это объясняется частичной термической деструкцией катализатора.

Метилловый эфир γ -нитро- γ -метилвалериановой кислоты послужил исходным сырьем для получения высших эфиров.

Октиловый эфир был получен (5) конденсацией нитропропана-2 с октилакрилатом в присутствии анионитов IRA-400, IRA-410 в течение 45 дней с выходом 70%.

Нами высшие эфиры были получены переэтерификацией нитроэфира в присутствии КУ-2 по схеме:



где R—C₄÷C₉.

Результаты опытов по переэтерификации сведены в табл. 3.

У полученных эфиров определены физико-химические константы (табл. 4).

Выводы: 1. Синтезирован метилловый эфир γ -нитро- γ -метилвалериановой кислоты присоединением нитропропана-2 к метилкрилату в присутствии отечественных анионитов АВ-17, АВ-18.

2. Переэтерификация метилового эфира в присутствии катионита КУ-2 с получением высших эфиров γ -нитро- γ -метилвалериановой кислоты описывается впервые.

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՅ. Է. Լ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ ԵՎ Ա. Յ. ԳՐՈՍՄԱՆ

Մեթիլ- γ -նիտրովալերիանաթթվի էսթերների սինթեզը իոնիտների ներկայությամբ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է γ -մեթիլ- γ -նիտրովալերիանաթթվի մեթիլէսթերի սինթեզը 2-հիդրոպրոպանի և ալրիլաթթվի մեթիլէսթերի փոխադրեցումը, որպես կատալիզատոր օգտագործելով անիոնիտներ՝ АВ-17 և АВ-18:

Ցույց է տրված, որ փոխադրելով γ -մեթիլ- γ -նիտրովալերիանաթթվի մեթիլէսթերը սպիրտների հետ, կատիոնիտ КУ-2-ի ներկայությամբ ստացվում են օգտագործված սպիրտի համապատասխան էսթերը: Այս եղանակը նկարագրվում է առաջին անգամ:

Ուսումնասիրված են սինթեզված էսթերների ֆիզիոլոգիական հաստատունները:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Г. А. Брюсон, Ам. пат. 2.390.918 (1945). ² Бенэт, Ам. пат. 2.976.244 (1961).
³ М. К. Клоцель, J. Am. Chem. Soc. 70, 3578 (1948). ⁴ М. К. Клоцель, Ам. пат. 2.254.831 (1951). ⁵ Е. Бергман, Р. Корет, J. Org. Chem., 21, 107 (1951).