

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

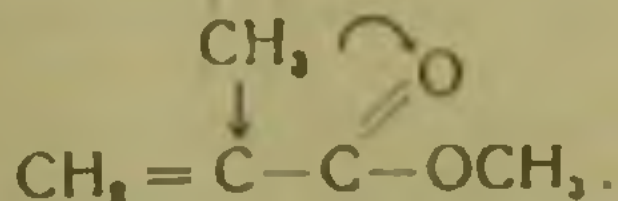
Реакция присоединения нитропропана-2 к различным α , β -ненасыщенным эфирам в присутствии анионита АВ-17*

(Представлено 11/V 1965)

В ранее опубликованных работах (¹⁻²) было показано, что отечественный сильноосновной анионит АВ-17 успешно можно использовать как катализатор реакции типа Михаэлевской конденсации. Метилэкрилат и эфиры маленновой кислоты оказались хорошими акцепторами в данной реакции. Развивая исследования в этой области, мы использовали различные α , β -ненасыщенные эфиры, такие, как метилметакрилат, диэтилэтильденмалонат, бензилакрилат. Присоединение нитропропана-2 к этим эфирам протекает так же, как и в случае метилакрилата, т. е. анион нитросоединения присоединяется в β -положение ненасыщенного эфира.

Бергман и Коретт изучили присоединение нитропропана-2 к метилметакрилату в присутствии различных анионитов (³).

Анализируя данные, полученные вышеупомянутыми авторами, а также результаты нашего эксперимента, можно сказать, что метилметакрилат как акцептор Михаэлевской конденсации заметно уступает метилакрилату. Известно, что в молекуле метилметакрилата поляризующее действие карбометоксильной группы в значительной степени уравнивается влиянием метильной группы, которая, наоборот, обладает стремлением повышать плотность электронов в области двойной связи. Наличием этих двух противоположных влияний следует объяснить более низкую активность двойной связи в данной реакции



Результаты, полученные нами при конденсации нитропропана-2 к метилметакрилату в присутствии анионита АВ-17, сведены в табл. I.

Описано присоединение нитропропана-2 к метилметакрилату в присутствии Амберлитов IR—400, 401, 410, 411 при температуре реакции 75° и продолжительности 8,5 часа. Метилловый эфир γ -нитро- β -ме-

* Из серии работ по применению ионообменных смол в катализе.

тилвалериановой кислоты был получен с выходами 30% (1R-403), 5% (1R-401), 26% (1R-410) и 25% (1R-411) (3).

Таблица 1

п/п	Исходные соединения		Колич-во катализатора в %, на общую загрузку	Условия реакции		Выход в % от теоретически рассчитанного
	нитропропан-2	метилметакрилат		время, час	температура, °C	
	в молярных соотношениях					
1	1	2	20	5,5	50	—
2	1	2	20	20	50	37,6
3	1	2	20	9	60	15,4

Представляет как теоретический, так и практический интерес акцептор диэтилэтилиденмалонат. В. В. Перекалин, М. М. Зобачева использовали нитродикарбометоксипроизводные в синтезе пирролидонов и γ -аминокислот (4).

Леонард и Фелли осуществили присоединение нитрометана к диэтилэтилиденмалонату (5). Присоединение протекает легко при 50° в присутствии „Тритона Б“, и этиловый эфир α -карбоэтокси- β -метил γ -нитромасляной кислоты был получен с 69%-ым выходом.

Нами проведена конденсация нитропропана-2 с вышеупомянутым эфиром в присутствии АВ-17.

Результаты опытов сведены в табл. 2.

Таблица 2

п/п	Условия реакции*		Выход этилового эфира α -карбоэтокси- β -метил- γ -нитро γ -метилвалериановой кислоты в %, от теоретически рассчитанного	Примечание
	время, час	температура, °C		
1	4	50	31,6	Молярное соотношение нитропропана-2 к эфиру составляет во всех опытах 1:2
2	5	50	36,4	
3	9	50	69	
4	4	60	72,8	
5	9	60	81,7	
6	Двое суток	Комн.	24,6	

* Количество катализатора во всех опытах составляет 20%, на общую загрузку.

На активность двойной связи диэтилэтилиденмалоната влияют одновременно три фактора, т. е. CH_3 -группа в β -положении и две карбоэтоксильные группы. Хотя CH_3 -группа повышает электронную плотность в области двойной связи, но наличие второй карбоэтоксильной группы, очевидно, частично компенсирует пассивирующее действие CH_3 -группы, и поэтому реакция между нитропропаном-2 и диэтилэтилиденмалонатом протекает с хорошими выходами. Но, если сравнить с результатом, полученным взаимодействием нитропропана-2 с метилакрилатом при 50° и 4 часа, где выход γ -метил γ -нитровалериата состав-

Таблица 4

Свойства полученных эфиров

№ п/п	Эфиры	Температура кип., °C	n_D^{20}	Плот- ность	$M R_D$		Эфирное число		Элементарный состав, %					
					расч.	найд.	расч.	найд.	C		H		N	
									P	H	P	H	P	H
1	γ-нитро, α,γ-диметилвалериан. к-та, ме- тиловый эфир	110—112/8	1,4114	1,0804	46,382	46,24	296	300	50,78	50,49 50,60	7,991	8,12 8,03	7,398	7,91 8,04
2	этиловый эфир, γ-нитро β-метил γ-ме- тил α-карбоэтоксивалериановой ки- слоты	72/1,3*	1,4388*	1,0849*										7,26
		177—178/14	1,4504	1,1164	66,501	66,27	408	419	52,36	52,50 52,48	7,63	7,93 7,81	5,09	5,35 5,23
3	бензиловый эфир γ-нитро γ-метил вале- риановой кислоты	207—210/12	1,5098	1,1314	66,110	66,33	223	225	62,12	62,03 62,07	6,811	6,99 7,03	5,575	5,57 5,72

* Литературные данные: J. Am. Chem. Soc., 70, 3571—76 (1948).

ляет 76% (1), то, следует отметить, что при более низких температурах двойная связь диэтилэтилиденмалоната активирована слабее.

Нами использован в качестве акцептора также бензиловый эфир акриловой кислоты. Его конденсация с нитропропаном-2 проводилась в аналогичных условиях (табл. 3).

Таблица 3

№	Условия реакции ^а		Количество катализатора % на сумму реагентов	Выход в % от теоретически рассчитанного
	время, час	температура, °C		
1	1	50	20	64
2	4	50	40	81
4	9	50	20	67

^а Соотношение исходных реагентов 1:2.

ИК-спектры этилового эфира α -карбоэтоксид β , γ -диметилнитровалерианового и бензилового эфира γ -метил- γ -нитровалериановой кислоты имеют интенсивные полосы в области $1754-1742 \text{ см}^{-1}$, что характерно валентным колебаниям кетогруппы в сложных эфирах, а также характерные частоты для нитрогруппы в области $1565-1550 \text{ см}^{-1}$ и $1364-1360 \text{ см}^{-1}$.

Характеристика синтезированных соединений приведена в табл. 4.

В ы ы ы. Осуществлено присоединение нитропропана-2 к метилметакрилату, диэтилэтилиденмалонату, бензилакрилату в присутствии анионита АВ-17.

Изучено влияние заместителей на активность двойной связи и выявлено, что α , β -заместители сильно влияют на активность двойной связи в реакции присоединения нитропропана-2 к α , β -ненасыщенным эфирам в присутствии анионита АВ-17, а замена эфирной CH_3 -группы $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ -группой почти не влияет на выход аддукта.

Полученные аддукты охарактеризованы по физико-химическим свойствам и элементарному составу, а этиловый эфир α -карбоэтоксид β , γ -диметил- γ -нитровалериановой и бензиловый эфир γ -метил- γ -нитровалериановой кислот также по ИК-спектрам.

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒՆՅԱՆ, Հայկական ՍՍՏ ԳԱ տկաղեմիկոս, և է. Լ. ՄԱՐԿՈՍՅԱՆ

**Ներդրույալանի միացման ռեակցիան α , β չեղանցած էսթերների հետ
անիոնի АВ-17-ի ներկայությամբ**

Ուսումնասիրված է 2-ներդրույալանի միացման ռեակցիան մեթիլմեթակրիլատի, դիէթիլէթիլիդենմալոնատի և բենզիլակրիլատի հետ անիոնի АВ-17-ի ներկայութեամբ:

Ցույց է տրված, որ α , β -անցանկալիչները ուժեղ կերպով ազդում են վերահիշյալ ռեակցիայի ընթացքի վրա. միևնույն էֆիրային մեթիլ խմբի փոխարինումը բենզիլ խմբով զգալի ազդեցու-

բուն չի խողովում: Դիֆիլթրիզնեմալուսատի դեպքում էլ ազոկտը ստացվում է բարձր ելքով: Ստացված միացությունները ընդ որովհետև են ֆիզիկոքիմիական հատկություններով և սպեկտրալ առանձին տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Ն Ե Ր Ի Ն Ե Ր

¹ В. И. Исагулянц, Э. Л. Маркосян, ЖПХ, т. 37, 1145 (1964). ² В. И. Исагулянц, Э. Л. Маркосян, А. Л. Сарычева, Труды Моск. института нефтехимической и газовой промышленности им. И. М. Губкина, вып. 51, 112 1964. ³ Э. Д. Бергман, Р. Корет, J. Org. Chem. 23, 1507 (1958). ⁴ В. В. Перекалин, М. М. Зобичева, ЖОХ, 29, 2905 (1959). ⁵ Н. Я. Леонард, Д. Л. Фелли, J. Am. Chem. Soc 72, 2639 (1950).