

С. А. Вартанян, Г. А. Мусахян и Л. В. Оганова

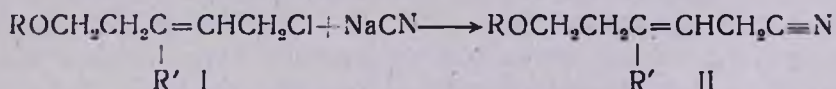
Химия аллилхлоридов

Сообщение III. Синтез алкоксикислот и их эфиров

Благодаря осуществлению реакции присоединения хлорметилловых эфиров к промышленным диенам [1] (изопрен, бутadiен, хлоропрен) алкоксиаллилхлориды общей структуры (I) стали доступными продуктами для органического синтеза.

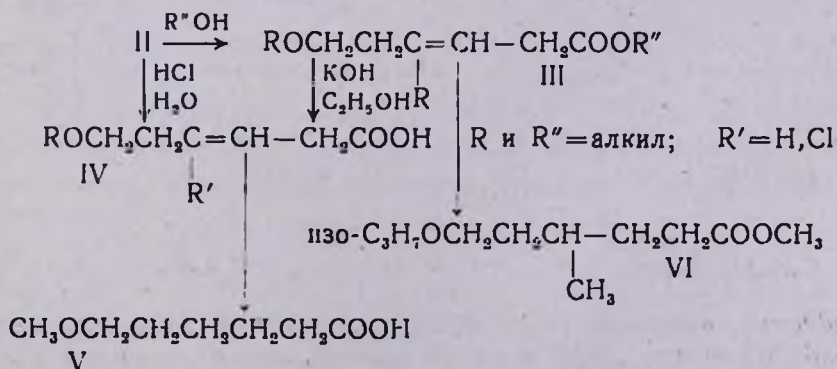
Наличие ряда синтезированных в нашей лаборатории алкоксиаллилхлоридов и сравнительная простота синтеза последних дали нам возможность изучать разнообразные превращения этих соединений, используя для этих целей как активный атом хлора, так и кратную связь [2, 3, 4,].

На наш взгляд, особый интерес представляет взаимодействие алкоксиаллилхлоридов с цианистым натрием, приводящее к синтезу соответствующих непредельных алкоксинитрилов (II) [5]:



В настоящей работе мы поставили себе цель изучить реакцию гидролиза и алкоголиза указанных алкоксинитрилов (II) для синтеза недоступных ранее непредельных алкоксикислот. Последние, имея в молекуле алкоксильную и карбоксильную группы и кратную связь, представляют не только синтетический интерес, но могут иметь и практическое значение.

Реакция алкоголиза вышеуказанных нитрилов (II) протекает гладко при нагревании сухого спиртового раствора соответствующего нитрила, насыщенного хлористым водородом. При этом с хорошими выходами получаются эфиры ожидаемых кислот (III):



При омылении неперелых эфиров (III) с помощью спиртовой щелочи получены соответствующие кислоты (IV). Последние были синтезированы также путем нагревания смеси нитрилов (II) с дымящей соляной кислотой в течение 16 часов при температуре 60—70°. Полученные при этом алкоксикислоты оказались идентичными с соответствующими кислотами, полученными путем гидролиза отвечающих им эфиров.

Надо отметить, что все наши попытки осуществить гидролиз нитрилов с помощью серной кислоты остались безуспешными.

Гидрированием 6-метокси-3-гексеновой кислоты и метилового эфира 6-изопропокси-4-метил-3-гексеновой кислоты в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора получены 6-метокси-гексановая кислота (V) и метиловый эфир 6-изопропокси-4-метилгексановой кислоты.

Экспериментальная часть

Алькоголиз 1-нитрило-5-алкоксипентенов-2. В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещалось 2,5 моля сухого спирта, который насыщался хлористым водородом, затем увлажнялся 0,13 молями воды, и по каплям добавлялось 0,13 моля 1-нитрило-5-алкоксипентена-2. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 10—12 часов при 60—70°. Наблюдалось обильное выпадение хлористого аммония. По окончании реакции спирт отгонялся, к остатку добавлялось 100 мл воды, после чего смесь экстрагировалась эфиром, высушивалась серноокислым магнием, и после отгонки эфира остаток разгонялся в вакууме.

Условия реакции и константы синтезированных эфиров приведены в таблице 1.

Омыление этилового эфира 6-метокси-3-гексеновой кислоты. В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещался раствор 2,5 г едкого кали в 10 мл сухого этилового спирта. К последнему по каплям в течение 12 часов добавлялось 5,8 г этилового эфира 6-метокси-3-гексеновой кислоты. Реакционная смесь кипятилась на водяной бане в течение 6 часов. После отгонки спирта остаток нейтрализовался соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался сульфатом магния и после отгонки эфира разгонялся в вакууме. Получено 3,8 г (79,2%) 6-метоксигексеновой кислоты с т. кип. 122—123° при 3 мм; n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 1,0384. M_{R_D} найдено 37,93, вычислено 37,24.

Найдено %: С 58,57; 58,36; Н 9,17, 9,26
 $C_6H_{16}O_3$. Вычислено %: С 58,33; Н 8,33.

Гидролиз нитрилов (II) с помощью дымящей соляной кислоты. В колбу помещалось 0,06 моля соответствующего нитрила и к послед-

нему добавлялось 4,8 моля дымящей соляной кислоты; при этом наблюдалось разогревание смеси. Затем реакционная смесь перемешивалась при 60–70° в течение 16–20 часов, после чего нейтрализовалась поташом, и нейтральные продукты экстрагировались эфиром. Водный слой выпаривался, обрабатывался соляной кислотой, экстрагировался эфиром, высушивался и разгонялся в вакууме. Из нейтральных продуктов выделен непрореагировавший нитрил (около 1 г). Константы полученных кислот приведены в таблице 2.

Гидрирование 6-метокси-3-гексеновой кислоты. 0,8 г свежеперегнанной кислоты в 10 мл этилового спирта гидрировались в присутствии платинового катализатора. После соответствующей обработки получено 0,4 г 6-метоксигексановой кислоты с т. кип. 113–114° при 3 мм; n_D^{20} 1,4490.

Анализ серебряной соли:

Найдено %: Ag 42,14
Вычислено %: Ag 42,46.

Найдено %: C 57,82, 58,15; H 9,71, 10,00
C₁₁H₂₂O₃. Вычислено %: C 57,5; H 9,5.

Гидрирование метилового эфира 6-изопропокси-4-метил-3-гексеновой кислоты. 2 г метилового эфира гидрировались в присутствии платинового катализатора в растворе 15 мл этилового спирта. Водорода поглотилось 0,2 л, теоретически требовалось 0,22 л. После соответствующей обработки получено 1,4 г метилового эфира 6-изопропокси-4-метилгексановой кислоты с т. кип. 97–98°/3 мм, n_D^{20} 1,4460, d_4^{20} 1,0272. M_{RD} найдено 52,47, вычислено 55,82.

Найдено %: C 66,15; H 9,87, 9,82
C₁₁H₂₀O₃. Вычислено %: C 66,00; H 10,00.

В ы в о д ы

1. Установлено, что алкоголиз нитрилов (II) протекает гладко в растворе спиртов в присутствии соляной кислоты и при этом с хорошим выходами получают ожидаемые эфиры (III).

2. При нагревании нитрилов (II) в растворе дымящей соляной кислоты они подвергаются гидролизу с образованием соответствующих алкоксикислот (IV).

3. На одном примере показано, что непредельные алкоксикислоты и эфиры в растворе этилового спирта в присутствии платинового катализатора гидрируются в предельные алкоксикислоты и эфиры соответственно.



Таблица 1

R	R'	R''	Кол. нит. в 2	Кол-во спирта в м	Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °С	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		% Cl		% C		% H	
										найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено	найдено	вычис- лено
CH ₃	Cl	CH ₃	8	30	12	65,3	105—106,6	1,4630	1,1237	47,16	46,73	17,34 17,54	17,60	49,13 49,50	49,86	7,00 6,77	6,7
CH ₃	Cl	C ₂ H ₅	10	50	12	64,5	90—92/1	1,4590	1,0914	51,71	51,71	—	—	51,92 52,30	52,34	6,94 7,14	7,26
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	10	40	12	77	94—95,3	1,4590	1,0894	51,85	51,85	17,23 17,40	17,19	52,01 51,79	52,34	6,71 6,64	7,26
C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	11	60	10	65	103—105,3	1,4545	1,0620	55,82	56,07	16,07 16,57	16,09	54,10	54,42	7,79 7,77	7,75
C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	10	80	12	61,7	114—116,3	1,4560	1,0456	60,97	60,09	15,1	15,47	56,4	55,6	8,1	7,85
C ₂ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	40	200	12	77,4	129—131,7	1,4540	1,0567	60,08	60,49	15,02 15,18	15,09	56,30 56,57	56,29	8,60 8,30	8,10
C ₄ H ₉	Cl	C ₂ H ₅	22	120	12	59,3	109—111,3	1,4525	1,0394	65,37	65,111	11,70 11,33	14,28	57,47 57,11	57,94	9,10 9,30	8,45
1-C ₄ H ₉	Cl	C ₂ H ₅	19	110	12	57,2	111—113,3	1,4510	1,0332	65,43	65,31	—	—	58,00 57,4	57,94	7,92 8,30	8,45
1-C ₄ H ₉	Cl	C ₂ H ₅	0	280	12	62,3	119—121,2	1,4555	1,0240	69,49	69,24	13,86 14,09	13,5	58,15 58,82	59,12	8,30 8,00	8,76
CH ₃	H	CH ₃	6	30	12	59,6	90—92,3	1,4450	0,9905	42,21	41,97	—	—	61,28	60,76	9,1	8,86
CH ₃	H	C ₂ H ₅	14,5	100	12	54,2	99—102,3	1,4485	1,0333	44,16	46,59	—	—	61,72 62	62,7	9,33 9,35	9,3
C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	8	40	12	62,4	98—99,3	1,4430	0,9706	50,78	51,21	—	—	63,57	64,5	9,5	9,07
C ₂ H ₅	Cl	CH ₃	12	60	12	71,1	96—98,3	1,4580	1,0667	56,077	51,61	16,30 16,04	16,099	54,10 54,30	54,42	6,86 7,28	7,7
C ₄ H ₉	Cl	CH ₃	10	60	12	69,8	104—105,2	1,4580	1,0531	60,92	60,695	15,72 15,89	15,14	56,31 56,63	56,28	7,52 7,91	8,1
1-C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	6	25	10	62,6	103—104,3	1,4510	1,0527	51,11	53,62	—	—	66,48 66,30	66,66	9,87 9,61	9,41



Таблица 2

R	R'	Кол-во нитрила в г	Кол-во HCl в мл	Время в часах	Выход в %	Т. кип. в °C	n _D ²⁰	d ₄ ²⁰	MR _D		%, C		%, H		%, Cl	
									найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
ClH ₂	Cl	10	150	20	54	135/5	1,4780	1,2096	41,81	42,10	46,66	47,05	6,19	6,10	19,99	19,87
C ₂ H ₅	Cl	30	400	20	56,4	140—141/4	1,4730	1,1433	47,25	46,72	49,45	49,86	6,13	6,75	18,75	18,41
C ₂ H ₇	Cl	20	280	18	57,8	134—135,2	1,4690	1,1137	51,67	51,38	52,15	52,30	6,63	7,26	16,70	17,19
C ₄ H ₉	Cl	20	260	17	52,3	150—151/3	1,4700	1,0918	56,26	55,96	53,80	54,42	7,13	7,70	16,11	16,09
1-C ₃ H ₇	Cl	10	100	16	50,2	157—158/5	1,4660	1,0683	60,81	60,58	—	—	—	—	14,80	15,14

Ս. Հ. Վարդանյան, Գ. Ա. Մուսախանյան և Լ. Վ. Օգանովա

ԱՆԻՄԱԼՈՐԻԳՆԵՐԻ ՔԻՄԻԱՆ

Հաղորդում III: Ալկոքսիլրոունների և նրանց էսթերների սինթեզ

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր լաբորատորիայում սինթեզված մի շարք ալկոքսիլալիլքլորիդները և նրանց սինթեզի պարզությունը, մեզ հնարավորություն տվին ուսումնասիրել այդ միացությունների մի շարք փոխարկումները, այդ նպատակի համար օգտագործելով ինչպես ակտիվ քլորի ատոմը, այնպես էլ նրանց մեջ հղած կրկնակի կապը: Մեր կարծիքով հատուկ հետաքրքրություն է ներկայացնում ալկոքսիալիլքլորիդների փոխազդման ունակիան նատրիումի ցիանիդի հետ համապատասխան չհաղեցած ալկոքսի նիտրիլների ստաջացմամբ:

Ներկա աշխատանքում մենք նպատակ ենք ունեցել ուսումնասիրել վերը նշված ալկոքսինիտրիլների հիդրոլիզի և ալկոհոլիզի ունակիաները, մինչ այժմ ոչ մատչելի չհաղեցած ալկոքսի թթուների ստացման համար:

Վերջիններս մոլեկուլում ունենալով ալկոքսի ու կարբոնիլային խմբեր և կրկնակի կապ, ներկայացնում են ոչ միայն սինթետիկ հետաքրքրություն, այլ կարող են ունենալ նաև պրակտիկ նշանակություն:

Վերը նկարագրված նիտրիլների ալկոհոլիզի ունակիան ընթանում է հարթ, համապատասխան նիտրիլի քլորաջրածնով հաղեցած սպիրտային լուծույթը տաքացնելիս: Այս դեպքում լավ ելքերով ստացվում են սպառվող թթուների էսթերները:

Սպիրտային հիմքերի օգնությամբ չհաղեցած էթերների օճառացմամբ ստանալիս են համապատասխան թթուները: Վերջիններս սինթեզված են նաև նիտրիլների և ծխացող աղաթթվի խառնուրդը 16 ժամ 60—70° տաքացնելով: Այս դեպքում ստացված ալկոքսիթթուները իդենտիկ են համապատասխան էսթերներից ստացված թթուներին:

Անհրաժեշտ է նշել, որ մեր մի շարք փորձերը նիտրիլների հիդրոլիզը ծծմբական թթվով իրագործելու ուղղությամբ մնացին անարդյունք:

6-Մեթոքսի-3-հեքսինաթթվի և 6-իզոպրոպոքսի-4-մեթիլ-հեքսինաթթվի սպիրտային լուծույթը պլաստիկ կառալիզատորի ներկայությամբ հիդրելի ստացված են 6-մեթոքսիհեքսինաթթու և 6-իզոպրոպոքսի-4-մեթիլհեքսինաթթվի մեթիլ էսթերի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. Straus, W. Fhiel, Ann. 525, 151 (1936); A. H. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 5, 529 (1948); A. H. Пудовик, ЖОХ 12, 773 (1952); С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 10, 195 (1957).
2. A. H. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 5, 541 (1946).
3. A. H. Пудовик, Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН 2, 245 (1946).
4. С. А. Вартанян, А. О. Тосунян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 177 (1958).
5. С. А. Вартанян, Г. А. Мусаханян, Л. В. Оганова, Изв. АН АрмССР, ХН 13, 347 (1960).