

УДК 547.239.2

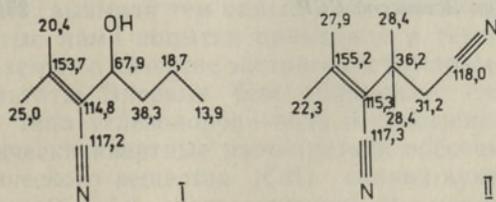
А. МААСАЛУ, К. ЛЭАТС, Т. ВЯЛИМЯЭ

РЕАКЦИЯ 3-МЕТИЛ-2-БУТЕНОНИТРИЛА С БУТАНАЛЕМ

A. MAASALU, K. LAATS, T. VALIMÄE. 3-METÜÜL-2-BUTEENNITRIILI REAKTSIOON BUTANAALIGA

A. MAASALU, K. LAATS, T. VALIMÄE. REACTION OF 3-METHYL-2-BUTENENITRILE WITH BUTANAL

Известно, что нитрилы, содержащие в молекуле α -водородный атом, могут депротонироваться под действием сильных оснований и вступать в реакции с карбонильными соединениями. Продуктами реакции могут быть соответствующие β -гидроксинитрилы (продукты присоединения), α , β -ненасыщенные нитрилы (продукты присоединения и дегидратации) или 1,3-дициановые соединения (продукты присоединения второй молекулы нитрила) [1]. Можно предположить, что соответствующая реакционная способность присуща и 3-метил-2-бутенонитрилу, полученному ранее [2]. В целях синтеза высших ненасыщенных нитрилов нами исследовалась реакция названного нитрила с бутаналем в присутствии КОН. Из продукта реакции выделили с помощью препаративной ГЖХ главный и основной побочный компоненты. Первый определили как 4-гидрокси-2-метил-2-гептен-3-карбонитрил (I) — продукт присоединения исходного нитрила и альдегида, а второй как 2,2,4-триметил-3-пентен-1,3-дикарбонитрил (II) — димер 3-метил-2-бутенонитрила. Структура продуктов была установлена по данным элементного анализа, а также ИК- и ^{13}C -ЯМР-спектрами. Химические сдвиги ядер ^{13}C в спектрах ЯМР (рисунок) сравнимы с данными для сходной молекулярной структуры гидрокси- и ненасыщенных нитрилов [2, 3].



Химические сдвиги ядер ^{13}C в 4-гидрокси-2-метил-2-гептен-3-карбонитриле (I) и 2,2,4-триметил-3-пентен-1,3-дикарбонитриле (II).

Экспериментальная часть. В диэтиловом эфире (ДЭЭ) (20 мл) измельчали таблетки 85%-ного КОН (4,2 г) и помещали смесь в трехгорлую колбу. При перемешивании добавляли 3-метил-2-бутенонитрил (5,8 г) и бутаналь (5,2 г) в ДЭЭ (20 мл) в течение 10 мин. Перемешивание продолжали при комнатной температуре 1 ч. После добавления воды (20 мл) и отслаивания в делительной воронке водный раствор экстрагировали ДЭЭ (3×5 мл), эфирный раствор промывали водой (3×5 мл) и высушивали над MgSO_4 . После отгонки эфира перегоняли продукт реакции (2,2 г) при 90—100 °С (1 мм рт. ст.), содержащий 58% I и 22% II (по ГЖХ). Методом препаративной ГЖХ выделили I и II с чистотой 97 и 90% соответственно.

4-Гидрокси-2-метил-2-гептен-3-карбонитрил (I): n_D^{20} 1,4735; ИК-спектр: 3450, 2950, 2225, 1640, 1450, 1385, 1075, 1035 cm^{-1} ; вычислено, %: С 70,55; Н 9,87; N 9,14; найдено, %: С 70,0; Н 9,9; N 8,9.

2,2,4-Триметил-3-пентен-1,3-дикарбонитрил (II): n_D^{20} 1,4795; ИК-спектр: 2980, 2250, 2210, 1620, 1450, 1380, 1060 cm^{-1} ; вычислено, %: С 74,03; Н 8,70; N 17,27; найдено, %: С 73,8; Н 8,9; N 16,6.

ГЖХ-анализ проводили на «Цвет 6-69А» (ПИД, стеклянная колонка $47000 \times 0,3$ мм, стационарная фаза — фенилдиэтаноламинсукцинат, скорость газа-носителя (аргона) 2,5 мл/мин, температура испарителя 260°C , термостата 150°C).

Препаративную ГЖХ проводили в разреженной атмосфере газа-носителя [4] на «Хром-3» (катарометр, стеклянная колонка 3000×8 мм, 5% SE 30 на инертоне AW-HMDS $0,25-0,35$ мм, давление газа-носителя (гелия) на выходе 10 мм рт. ст., температура испарителя 250°C , термостата 190°C).

ИК-спектры снимали на «Specord UR-20», ^{13}C -ЯМР-спектры — на WH-90 (22,63 МГц). Растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт — тетраметилсилан.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Smith, P. A.* The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds, 1. New York — Amsterdam, 1965, Ch. 5, 209—231.
2. *Маасалу А., Вялимяэ Т., Лыйвеке И., Тенг С., Лээтс К.* Синтез некоторых гидроксидных и ненасыщенных алифатических нитрилов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, **37**, № 4, 248—254.
3. *Compton, D. A. C., Murphy, W. F., Mantsch, H. H.* The I. R. spectra of 3-methyl-2-butenenitrile and 3-methyl-3-butenenitrile. — Spectrochim. Acta, 1981, **37A**, N 6, 453—455.
4. *Сакс Т., Иванов А., Самель Н.* Разделение метиловых эфиров высших жирных кислот методом препаративной газовой хроматографии. 1. Предварительные опыты. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, **27**, № 3, 208—210.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Институт химической и биологической физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/III 1988