

Н. Н. МЕЛЬНИКОВ и Ю. А. БАСКАКОВ

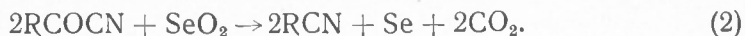
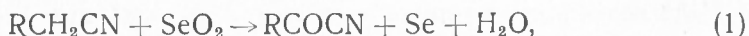
О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ НИТРИЛОВ СЕЛЕНИСТЫМ АНГИДРИДОМ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 V 1952)

Применение селенистого ангидрида для окисления различных классов органических соединений, как известно, дало ряд интересных результатов общего и препаративного значения⁽¹⁾. Специфической особенностью селенистого ангидрида как окислителя является действие его на метильную или метиленовую группы, связанные с активирующим ионизацию водорода радикалом.

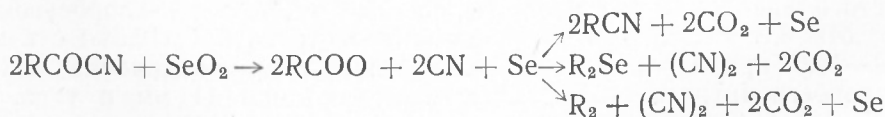
Наиболее сильно влияние карбонильной группы и значительно слабее влияние ароматического радикала и радикала азотистых гетероциклов, вследствие чего окисление последних двух классов соединений протекает при более высокой температуре⁽²⁻⁴⁾. Аналогично протекает и окисление нитрилов, как это недавно было показано на примере окисления нафтилацетонитрила⁽⁵⁾. Главным продуктом реакции селенистого ангидрида с α -нафтилацетонитрилом является α -нафтоилцианид.

При дальнейшем изучении реакции селенистого ангидрида с нитрилами удалось установить, что в некоторых случаях или при проведении реакции с избытком селенистого ангидрида главным продуктом реакции является не ацилцианид, а нитрил, содержащий на один углеродный атом меньше, чем исходный нитрил. Эта реакция может быть представлена следующими схемами:



Одновременно с нитрилом получается некоторое количество кислоты и селеноорганических соединений.

Образование при реакции окисления нитрилов селенистым ангидридом нитрилов меньшего молекулярного веса можно представить через стадию свободных радикалов:



Аналогичный распад радикалов недавно наблюдали Цаппи и Бонзо⁽⁶⁾ при взаимодействии солей карбоновых кислот с хлористым цианом. Образование свободных радикалов в нашем случае подтверждается наличием в продуктах реакции $(\text{CN})_2$.

Данная реакция изучена нами на примерах окисления нитрилов α -нафтилуксусной, *o*-хлорфенилуксусной, *m*-хлорфенилуксусной и *n*-хлорфенилуксусной кислот. Предварительные опыты по окислению нитрилов алифатических кислот дали аналогичные результаты.

Экспериментальная часть

Окисление всех арилацетонитрилов проводилось в следующих типовых условиях. В колбу, снабженную доходящим до дна термометром и газоподводящей трубкой и соединенную с прямым холодильником, помещался нитрил и свежезогаженный селенистый ангидрид, растертый в тонкий порошок. Во все время реакции через реакцию смесь пропускался азот. Обогрев колбы проводился на воздушной бане. Температуру поднимают до 180—190°, после чего начинается бурная реакция, и температура самопроизвольно поднимается. Температуру реакционной смеси поддерживают в пределах 200—230°, если нужно, охлаждая реакционную смесь погружением колбы в холодное масло. После окончания бурной реакции смесь в течение 2 час. выдерживают при 220—230°. По окончании реакции дестиллат и остаток в колбе обрабатывался как обычно (1). В выделяющихся газах делалась проба на CO₂, CO, HCN, (CN)₂.

1. Окисление *o*-хлорфенилацетонитрила. В описанных выше условиях из 15,1 г *o*-хлорфенилацетонитрила и 11,1 г селенистого ангидрида получено 7,5 г селена (95%), 2 г *o*-хлорбензойной кислоты (12,8%) с т. пл. 141° (по литературным данным, т. пл. 142—143°).

Жидкая часть продуктов реакции дважды расфракционирована в вакууме и получено: фракции 103—106° при 11 мм 9 г (65,5%), фракции 125—127° при 11 мм 1,8 г (11,7%), остаток 1 г.

Высококипящая фракция оказалась не вошедшим в реакцию *o*-хлорфенилацетонитрилом, а низкокипящая закристаллизовалась, и после перекристаллизации из бензина полученное вещество имело т. пл. 41°. Смешанная проба с *o*-хлорбензонитрилом, синтезированным через диазосоединение, депрессии не дала.

Найдено %: N 10,11; 10,06; Cl 26,14; 26,25
C₇H₄NCl. Вычислено %: N 10,2 Cl 25,8

2. Окисление *m*-хлорфенилацетонитрила. В описанных выше условиях из 30,3 г *m*-хлорфенилацетонитрила и 22,2 г селенистого ангидрида получено 15,1 г селена (96%), 3,5 г *m*-хлорбензойной кислоты (11%), исходного нитрила с т. кип. 135—138° при 11 мм 4 г (13,2%) и *m*-хлорбензонитрила с т. пл. 39,5° и т. кип. 92—97° при 11 мм 17 г (62%). Смешанная проба *m*-хлорбензонитрила с препаратом, полученным через диазосоединение, депрессии не дала.

Найдено %: N 10,13; 10,07
C₇H₄NCl. Вычислено %: N 10,1

3. Окисление *n*-хлорфенилацетонитрила. В условиях, описанных выше, из 30,3 г *n*-хлорфенилацетонитрила и 22,2 г селенистого ангидрида получено: селена 15,4 г (97,6%), *n*-хлорбензойной кислоты 8,9 г (28,5%), *n*-хлорфенилацетонитрила 5 г (16,5%) с т. кип. 139—142° при 11 мм, 1,5 г селенорганических соединений и 11 г *n*-хлорбензонитрила (40%) с т. кип. 94—98° при 11 мм и т. пл. 92° (из спирта). Смешанная проба *n*-хлорбензонитрила с чистым препаратом (полученным через диазосоединение) депрессии не дала и плавилась тоже при 92°.

Найдено %: N 10,14; 10,21
C₇H₄NCl. Вычислено %: N 10,2

4. Окисление α -нафтилацетонитрила. Окисление α -нафтилацетонитрила было описано нами ранее.

В отличие от прежних опытов, окисление α -нафтилацетонитрила проводилось при других молекулярных соотношениях с селенистым ангидридом. На 1 моль нитрила бралось 1,5 моля селенистого ангидрида. Из 33,4 г α -нафтилацетонитрила и 33,3 г селенистого ангидрида получено: селена 21,3 г (90%), α -нафтойной кислоты 10 г (29%), селенорганических соединений 4 г и нафтонитрила с т. кип. 145—147° при 11 мм, d_4^{20} 1,1097, n_D^{20} 1,6232, 17,5 г (57%).

Найдено %: N 9,01; 8,99
C₁₁H₇N. Вычислено %: N 9,15

В летучих продуктах реакции качественными пробами обнаружено содержание следующих веществ: CO₂, HCN, (CN)₂. Реакция на CO с хлористым палладием отрицательна.

Институт физиологии растений
им. К. А. Тимирязева
Академии наук СССР

Поступило
7 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Реакции и методы исследования органических соединений, кн. 1, М.—Л., 1951.
² В. М. Родионов и М. А. Беркенгейм, ЖОХ, 14, 330, 501 (1944). ³ А. Султанов, М. М. Шемякин и В. М. Родионов, ЖОХ, 16, 2073 (1946). ⁴ А. Султанов, Докл. АН Узб. ССР, № 4, 10 (1948). ⁵ Н. Н. Мельников и Ю. А. Баскаков, ЖОХ, 21, 694 (1951). ⁶ E. V. Zappi u. O. Bonso, C. A., 42, 7704 (1948).