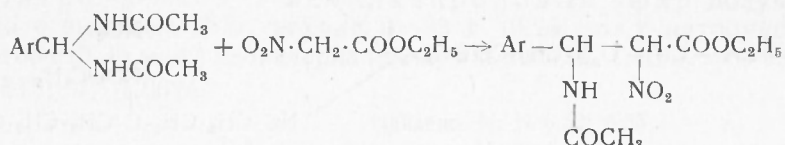


Академик В. М. РОДИОНОВ и В. М. БЕЛИКОВ

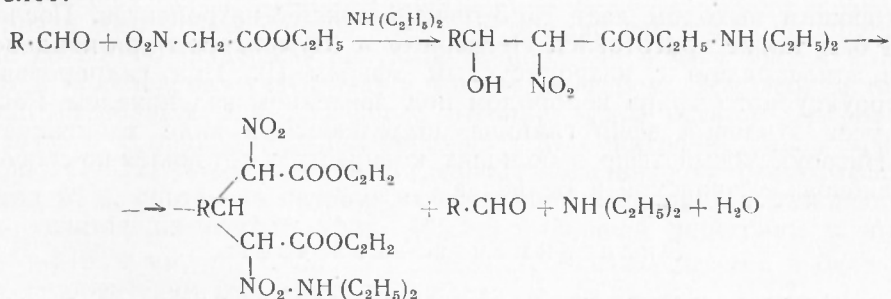
**К ХАРАКТЕРИСТИКЕ НИТРОУКСУСНОГО ЭФИРА**

В последнее время появилось несколько статей по вопросу о конденсации альдегидов с нитроуксусным эфиром (1-3). Так как результаты этих работ во многом совпадают с нашими данными, то мы видим себя вынужденными опубликовать небольшую часть нашего давно уже проводимого исследования.

В отличие от нитропарафинов, энергично реагирующих с альдегидами с образованием нитроокисоединений и нитроолефинов, нитроуксусный эфир очень трудно вступает в реакцию с альдегидами и первые попытки в этом направлении окончились неудачей (4, 5). После долгого перерыва изучению этой реакции посвящены работы Стефанович и Боянович (1), Дорнова и Вилера (2) и Дорнова и Фрезе (3). Первые провели удачную конденсацию альдегидов в виде их бисацетамидопроизводных с нитроуксусным эфиром и приготовили с хорошим выходом несколько представителей эфиров  $\alpha$ -нитро- $\beta$ -арил- $\beta$ -ацетаминопропионовой кислоты по следующей схеме:

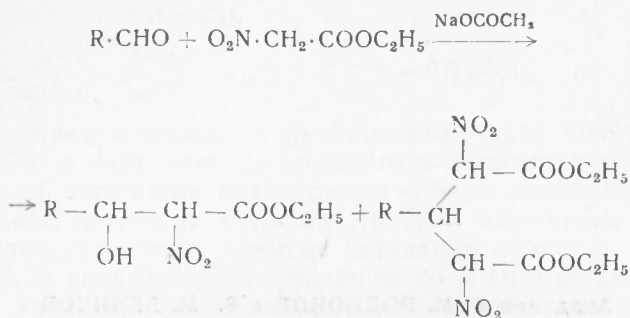


Немецкие исследователи при конденсации альдегидов с нитроуксусным эфиром, применив в качестве катализатора диэтиламин, получили нестойкие соли оксинитросоединений с диэтиламином, легко переходящие в соли эфиров  $\beta$ -замещенных  $\alpha, \alpha'$ -динитроглутаровых кислот:



В наших работах при конденсации нитроуксусного эфира с алифатическими альдегидами в качестве катализатора был взят уксуснокислый натрий и довольно гладко были приготовлены сравнительно

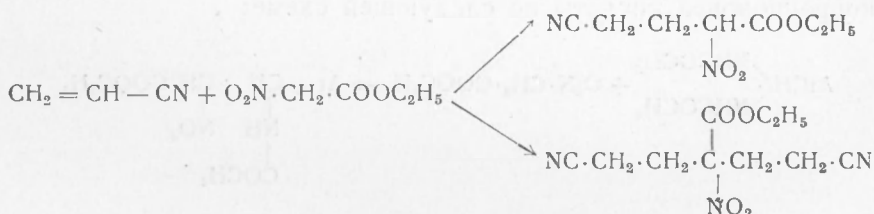
стойкие оксинитросоединения, наряду с некоторым количеством динитросоединения:



Надо отметить, что в свободном состоянии такие эфиры оксинитрокарбоновых кислот, несмотря на попытки, не были ранее получены. Реакция была проведена с уксусным, пропионовым и изогалериановым альдегидом. Точки кипения полученных соединений довольно растянуты и мало изменяются при повторных перегонках, однако элементарные составы отдельных фракций по анализу одинаковы, что, повидимому, может быть объяснено наличием диастереоизомерных форм.

Совершенно не проходит в желательном направлении реакция с формальдегидом. При многочисленных попытках конденсации этого альдегида были получены лишь неустойчивые и не поддающиеся очистке смолы. Реакция с бензальдегидом в присутствии ацетата натрия или поташа совсем не наступает даже при повышенной температуре.

В дальнейшем, применив в качестве катализатора этилат триметилфениламмония, из акрилонитрила и нитроуксусного эфира нам удалось получить как моно-, так и динитроэтилнитроуксусный эфир по следующей схеме:



Моноцианэтильное производное было с незначительным выходом получено ранее Бойдом (6). Его диэтиламмониевая соль была получена Дорновым и Фрезе (3). Динитроэтильное производное при обработке сухим хлористым водородом в растворе абсолютного спирта с хорошим выходом дает 1,3,5-трикарбэтоксипентан. Последний был также приготовлен Леонардом и Шумейкером при конденсации этилакрилата с нитроуксусным эфиром (7). При гидрировании нитроуксусного эфира водородом под давлением над никелем Ренея получен этиловый эфир глицина, выделенный в виде хлоргидрата.

Нитроуксусный эфир в больших количествах готовился по способу Родионова, Мачинской и Беликова (8).

#### Экспериментальная часть

$\alpha$ -Нитро- $\beta$ -оксимасляный эфир и  $\alpha, \alpha'$ -динитро- $\beta$ -метилглутаровый эфир. В колбу с мешалкой, охлаждаемую ледяной водой, вносят 50 мл спирта. Затем понемногу приливают 24 г (0,55 мол.) уксусного альдегида. После охлаждения разогретой смеси добав-

ляют раствор 0,5 г кристаллического ацетата натрия в 4 мл воды и при температуре не выше 15° прибавляют раствор 67 г (0,5 мол.) нитроуксусного эфира в 50 мл спирта. После прибавления всего эфира охлаждение прекращают и оставляют реакционную смесь на несколько часов при комнатной температуре. Затем подкисляют 1 мл концентрированной HCl и разбавляют 150 мл воды. Выпавшее масло отделяют, а водный раствор извлекают эфиром. После отгонки в вакууме из масла легколетучих частей перегоняют его при 3 мм. Получают 48 г фракции 92—106°. Из эфирной вытяжки после осушения прокаленным MgSO<sub>4</sub> и отгонки эфира получают еще 8 г этой фракции. Суммарный выход 56 г, или 63% от теории.

Найдено %: С 40,50; 40,69; Н 6,40; 6,45; N 7,51; 7,67  
 C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Вычислено %: С 40,67; Н 6,26; N 7,90

$n_D^{20}$  1,4433;  $d_4^{20}$  1,1863. Молекулярный вес в бензоле 180,5; 171,2 (теоретически 177,16).  $MR_D$  вычислено 38,70, найдено 39,32.

В перегонной колбе остается густое желтое масло (14 г), перегоняющееся при 156—160°/2 мм с сильным разложением. По данным элементарного анализа, оно является  $\alpha, \alpha'$ -динитро- $\beta$ -метилглутаровым эфиром.

Найдено %: С 42,33; 42,20; Н 5,66; 5,71; N 9,97; 9,91  
 C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 41,14 Н 5,47; N 9,6

$n_D^{20}$  1,4569;  $d_4^{20}$  1,2039.

$\alpha$ -Нитро- $\beta$ -оксивалериановый эфир получен аналогично, исходя из 13 г (0,1 мол.) нитроуксусного эфира и 5,8 г (0,1 мол.) пропионового альдегида с выходом 35%. После двукратной перегонки г. кип. 87—90°/1 мм.  $n_D^{20}$  1,4395;  $d_4^{20}$  1,1090.

Найдено %: N 6,96; 7,19  
 C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Вычислено %: N 7,35

$\alpha$ -Нитро- $\beta$ -окси- $\delta$ -метилкапроновый эфир получен аналогично с выходом 25%, исходя из 33 г (0,25 мол.) нитроуксусного эфира и 30 г (0,35 мол.) изовалерианового альдегида. Т. кип. 90—92°/1 мм.  $n_D^{20}$  1,4515;  $d_4^{20}$  1,0624.

Найдено %: N 6,52; 6,55  
 C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>N. Вычислено %: N 6,4

Моноцианэтилнитроуксусный эфир. 53 г (0,4 мол.) нитроуксусного эфира помещают в колбу с обратным холодильником. Прибавляют 21,2 г (0,4 мол.) акрилонитрила и катализатор, полученный по Родионову и Ярцевой<sup>(9)</sup> из 0,5 г бензолсульфоната триметилфениламмония, перекристаллизованного из бутилового спирта, и 0,04 г натрия в абсолютном спирте. Смесь осторожно нагревают на водяной бане до 80—90° и держат при этой температуре 4 часа. Затем выливают в подкисленную HCl воду и извлекают эфиром. Эфирный раствор сушат безводным MgSO<sub>4</sub> и после отгонки эфира остаток разгоняют в вакууме. В первой фракции переходит 31 г нитроуксусного эфира и при 147—151°/4 мм гонится 16 г моноцианэтилнитроуксусного эфира. Выход 52%, считая на нитроуксусный эфир, вошедший в реакцию, и 21%, считая на взятый эфир. После вторичной перегонки т. кип. 146,5—148°/4 мм,  $n_D^{20}$  1,4550,  $d_4^{20}$  1,2037. Молекулярный вес в бензоле 192 (теоретически 186).  $MR_D$  вычислено 41,61, найдено 41,93.

Найдено %: С 45,35; 45,18; Н 5,49; 5,54; N 15,34; 15,25  
 C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Вычислено %: С 45,2; Н 5,4; N 15,0

Литературные данные (6): т. кип.  $135^{\circ}/4$  мм,  $n_D^{20}$  1,4514.

Дицианэтилнитроуксусный эфир. Осторожно нагревают смесь из 67 г (0,5 мол.) нитроуксусного эфира, 53 г (1 мол.) акрилонитрила и катализатора, полученного вышеуказанным способом из 7,0 г бензолсульфоната четвертичного основания и 0,55 г натрия. После окончания реакции смесь выливают в холодную воду. Выпадающее масло постепенно застывает в твердую кристаллическую массу. Ее отфильтровывают, промывают водой и сушат. Выход — 95 г сухого продукта, который перекристаллизовывают из разбавленного этилового или из метилового спирта. Получено чистого препарата около 80% от теории. Бесцветные тонкие пластинки, т. пл.  $51,9-52,7^{\circ}$ .

Найдено %: С 50,46; 50,38; Н 5,83; 5,63; N 17,30; 17,47  
 $C_{10}H_{13}O_4N_3$ . Вычислено %: С 50,21; Н 5,44; N 17,57

1,3,5-Трикарбэтокси-3-нитропентан. 10 г дицианэтилнитроуксусного эфира размешивают с 80 мл абсолютного спирта и в охлаждаемую льдом с солью смесь пропускают сухой HCl до насыщения. Смесь вскоре становится прозрачной, и после двухсуточного стояния при комнатной температуре ее выливают в воду. Выпадающее через некоторое время масло извлекают эфиром, сушат безводным  $MgSO_4$ , отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Отбирают 9,6 г (70% от теории) фракции, кипящей при  $179-184^{\circ}/3$  мм. После вторичной перегонки бесцветное масло кипит при  $185-188^{\circ}/4$  мм.  $n_D^{18}$  1,4540;  $d_4^{20}$  1,1703.

Найдено %: N 4,38; 4,26  
 $C_{14}H_{23}O_8N$ . Вычислено %: N 4,20

Литературные данные (7):  $n_D^{20}$  1,4525;  $d_4^{20}$  1,1572; т. кип.  $181-183^{\circ}/2$  мм.

Этиловый эфир глицина. 6,7 г (0,05 мол.) нитроуксусного эфира, 3 г ледяной уксусной кислоты, 7 мл спирта и никелевый катализатор помещают в 50-миллилитровый качающийся автоклав с водяной рубашкой. Дают водород до давления 140 ат. Поглощение водорода сначала идет при комнатной температуре, но вскоре происходит разогревание и автоклав охлаждается водой. Через 3 часа поглощение водорода заканчивается. Смесь отфильтровывают от катализатора, подкисляют соляной кислотой до реакции на конго и упаривают в вакууме. Застывающий остаток перекристаллизовывают из абсолютного спирта. Хлоргидрат этилового эфира глицина имеет т. пл.  $141,5-143,5^{\circ}$ . Вес 2,3 г. Из маточника разбавлением эфиром получено еще 1,3 г продукта. Общий выход 3,6 г (приблизительно 50% от теории).

Найдено %: N 10,19; 10,33  
 $C_4H_{10}O_2NCl$ . Вычислено %: N 10,07

Институт органической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
15 X 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> G. Stefanović, J. Bojanović, J. Org. Chem., 17, 816 (1952). <sup>2</sup> A. Dornow, G. Wiehler, Lieb. Ann., 578, 113 (1952). <sup>3</sup> A. Dornow, A. Frese, *ibid.*, 578, 122 (1952); 581, 211 (1953). <sup>4</sup> A. Wahl, Bull. Soc. Chim., (3), 25, 928 (1902). <sup>5</sup> W. Steinkopf, Lieb. Ann., 433, 26 (1923). <sup>6</sup> R. N. Boyd, R. Leshin, J. Am. Chem. Soc., 74, 2675 (1952). <sup>7</sup> N. J. Leonard, G. Shoemaker, *ibid.*, 71, 1762 (1949). <sup>8</sup> В. М. Родионов, И. В. Мачинская, В. М. Беликов, ЖОХ, 18, 917 (1948); ср. также Синтезы орг. соед., 1, 1950, стр. 117. <sup>9</sup> В. М. Родионов, Н. Г. Ярцева, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 251; ср. также Синтезы орг. соед., 1, 1950, стр. 6.