

СИНТЕЗ 3-МЕТИЛ-4-ЗАМЕЩЕННЫХ 4,4-ДИКАРБЭТОКСИ-
 БУТАНАЛЕЙ

М. Г. ЗАЛИНЯН, Л. О. РОСТОМЯН, В. С. АРУТЮНЯН и М. Т. ДАНГЯН

Ереванский завод химреактивов
 Ереванский государственный университет

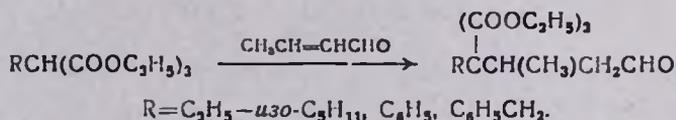
Поступило 16 XII 1974

Конденсацией этиловых эфиров замещенных малоновых кислот с кротоновым альдегидом в присутствии алкоголятов синтезированы 3-метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы.

Табл. 1, библиографических ссылок 17.

Замещенные дикарбэтоксипутаналы благодаря полифункциональности и высокой реакционной способности находят широкое применение в тонком органическом синтезе [1—8]. Однако получение замещенных бутаналей конденсацией малоновых эфиров с ненасыщенными альдегидами сравнительно хорошо изучено лишь с акролеином [9—17].

В настоящей работе с целью получения 3-метил-4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей изучена конденсация кротонового альдегида с алкил (арил) малоновыми эфирами.



Показано, что лучшим конденсирующим агентом является этилат натрия. Разработаны оптимальные условия конденсации, обеспечивающие высокие выходы (60—84%) продукта, а именно, соотношение реагентов—кротоновый альдегид : малоновый эфир : этилат натрия, 1:1:0,13—0,15, температура 55—60°, продолжительность 2—4 часа.

Экспериментальная часть

3-Метил-4 замещенные 4,4-дикарбэтоксипутаналы. К смеси 1 моля диэтилового эфира замещенной малоновой кислоты и 70 г (1 моля) свежеперегнанного кротонового альдегида при перемешивании прибавляют этилат натрия, приготовленный из 150 мл абс. спирта и 3 г натрия, с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 40—45°. Смесь нагревают при 55—60° 2—2,5 часа, нейтрализуют ледя-

ной уксусной кислотой и под низким давлением (30—50 мм) отгоняют спирт. Остаток прибавляют к 500 мл воды, маслянистый слой отделяют. водный экстрагируют эфиром. После сушки и отгонки эфира остаток дважды перегоняют в вакууме. Данные приведены в таблице.

Таблица

3-Метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксидбутаналы

R	Выход, %	Т. кип., °С/мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	С, %		Н, %		2,4-ДФГ*, т. п.л., °С
					найдено	вычислено	найдено	вычислено	
C ₂ H ₅	77,5	124—125/5	1,4445	1,0500	60,60	60,77	8,27	8,50	117—117,5
C ₃ H ₇	74,4	125—127/5	1,4470	1,0380	61,65	61,76	9,0	8,60	102—102,5
C ₄ H ₉	70,0	133—135/5	1,4475	1,0240	62,78	62,90	9,02	9,09	108
изо-C ₄ H ₉	65,6	130—131/5	1,4460	1,0260	62,65	62,90	9,04	9,09	100,5—101
C ₅ H ₁₁	80,0	138—140/5	1,4478	1,0110	63,80	64,0	9,15	9,30	107—107,5
изо-C ₅ H ₁₁	69,5	135—137/5	1,4472	1,0100	63,78	64,0	9,01	9,30	112,5—113,5
C ₆ H ₅	84,0	150—142/5	1,5010	1,1200	66,48	66,6	7,00	7,10	136—137
C ₆ H ₅ CH ₃	60,8	155—157/7	1,5040	1,1100	67,30	67,5	7,25	7,50	109—110

* 2,4-Динитрофенилгидразон.

3-ՄԵԹԻԼ-4-ՏԵՂԱԿԱԿԱԿԱՆ 4,4-ԴԻԿԱՐԲԵՏՈՒՍԻԲՈՒՏԱՆԱԿՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Մ. Գ. ԶԱԼԻՆԻԱՆ, Լ. Օ. ՌՈՍՏՈՄԻԱՆ, Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆԻԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆԴԻԱՆ

Տեղակալված մալոնաթթուների էսթերների և կրոտոնալդեհիդի կոնդենսումով ալկոհոլատների ներկայությամբ սինթեզված են 3-մեթիլ-4-տեղակալված 4,4-դիկարբեթթթուսիբուտանալներ:

SYNTHESIS OF 3-METHYL-4-SUBSTITUTED 4,4-DICARBETHOXYBUTANALS

M. G. ZALINIAN, L. O. ROSTOMIAN, V. S. HARUTYUNIAN
and M. T. DANGHIAN

3-Methyl-4-substituted-4,4-dicarbetoxybutanals have been obtained by condensation of diethylesters substituted malonic acids with croton aldehyd in the presence of alcoholate.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ам. пат. 2523747 (1950); [С. А. 45, 5719 (1951)].
2. Ам. пат. 2551566 (1951); [С. А. 46, 133 (1952)].
3. Ам. пат. 2523745 (1950); [С. А. 45, 5718 (1951)].
4. *G. Van, Zyl. E. E. Tamelen, G. D. Zuidema*, J. Am. Chem. Soc., 73, 1715 (1951).
5. Ам. пат. 2523743 (1950); [С. А. 45, 5718 (1951)].
6. Ам. пат. 3274212 (1966); РЖХим 11Н365П (1968).
7. *H. Rinderknecht, C. Wlamann*, J. Am. Chem. Soc., 72, 2236 (1950).
8. *A. Lernor, J. Case, R. Heinzelman*, J. Am. Chem. Soc., 71, 6084 (1959).
9. *D. F. Warner, O. A. Moe*, J. Am. Chem. Soc., 70, 2763 (1948).
10. Ам. пат. 2575375 (1951); [С. А. 46, 5081 (1952)].
11. Ам. пат. 2523746 (1950); [С. А. 45, 5719 (1951)].
12. *D. T. Warner, O. A. Moe*, J. Am. Chem. Soc., 70, 3470 (1948).
13. Ам. пат. 2540053 (1951); [С. А. 45, 5720 (1951)].
14. Ам. пат. 2546960 (1951); [С. А. 45, 8036 (1951)].
15. Ам. пат. 2532047 (1950); [С. А. 45, 2971 (1951)].
16. Ам. пат. 2532048 (1950); [С. А. 45, 2971 (1951)].
17. *О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян*, Арм. хим. ж., 24, 130 (1970).