

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ЗАМЕЩЕННЫХ ГЛУТАРОВЫХ КИСЛОТ

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

Ереванский завод химреактивов
 Ереванский государственный университет

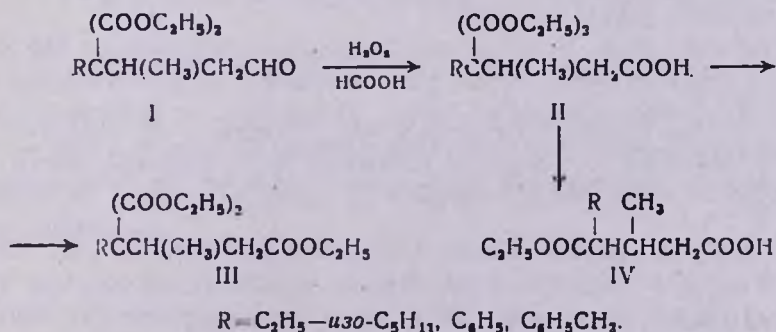
Поступило 16 XII 1974

Получены 3-метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксимасляные кислоты, переведенные в диэтиловые эфиры α -замещенных α -карбэтокс- β -метилглутаровых кислот и 3-метил-4-замещенные 4-карбэтоксимасляные кислоты.

Табл. 3, библиографических ссылок 9.

Замещенные глутаровые кислоты и их производные до последнего времени получались конденсацией малоновых эфиров с эфирами β -галогенпропионовых кислот [1—5], акрилонитрилом [6,7], альдегидами [8]. Ни один из этих способов не дает возможности получить диэфиры пропантрикарбоновой кислоты, т. к. при обработке гидролизуются все сложноэфирные группы. Поэтому моноэфиры глутаровых кислот получают через ангидриды. Исходя из этого мы получили производные 2-замещенных глутаровых кислот на основе 4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей [9].

В настоящей работе описывается получение 3-метил-4-замещенных 4,4-дикарбэтоксимасляных кислот II окислением 3-метил-4-замещенных 4,4-дикарбэтоксипутаналей I 30—35% перекисью водорода в среде муравьиной кислоты при 50—60°. Полученные соединения II этерификацией этиловым спиртом в присутствии каталитических количеств концентрированной серной кислоты, катионита КО-1 или КУ-2 превращаются в диэтиловые эфиры α -замещенных α -карбэтокс- β -метилглутаровых кислот III. Частичный гидролиз II приводит к 3-метил-4-замещенным 4-карбэтоксимасляным кислотам IV.



Экспериментальная часть

3-Метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксимасляные кислоты II. К смеси 0,1 моля 3-метил-4-замещенного 4,4-дикарбэтоксипутанала и 100—120 мл 85% муравьиной кислоты при перемешивании приканывают 15,2 мл (0,15 моля) 35% перекиси водорода в 15 мл муравьиной кислоты, поддерживая температуру реакционной смеси 35—45°. Смесь нагревают 4—5 час. при 50—55°. Затем под низким давлением (20—40 мм) отгоняют муравьиную кислоту, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира, гектана или гексана (табл. I).

Таблица I
3-Метил-4-замещенные 4,4-дикарбэтоксимасляные кислоты II

R	Выход, %	Т. пл., °C (т. кип., C/5 мм)	C, %		H, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
C ₂ H ₅	82,0	54,5—55	56,40	56,90	8,00	8,03
C ₃ H ₇	77,3	43—44	58,20	58,30	8,04	8,30
C ₄ H ₉	80,8	79,5—80	59,40	59,60	8,22	8,60
изо-C ₄ H ₉ *	78,5	(165—170)	59,38	59,60	8,45	8,60
C ₅ H ₁₁	80,0	74—75	60,45	60,70	8,59	8,80
изо-C ₅ H ₁₁	81,0	80—81	60,35	60,70	8,75	8,80
C ₆ H ₅ **	65,0	(176—180)	63,00	63,35	6,72	6,83
C ₆ H ₅ CH ₂ ***	69,0	(190—192)	61,04	61,30	7,00	7,14

* n_D^{20} 1,4530, ** n_D^{20} 1,4942, *** n_D^{20} 1,5020.

Диэтиловые эфиры α -замещенных α -карбэтоксид- β -метилглутаровых кислот III. А. Смесь 0,17 моля II, 80—100 мл абс. этилового спирта и 1—2 мл конц. серной кислоты кипятят 8—10 час. Отгоняют большую часть спирта, остаток выливают в 100—150 мл воды. Маслянистый слой отделяют, водный экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты присоединяют к основному продукту, промывают раствором соды, водой и высушивают над хлористым кальцием. После отгонки эфира остаток перегоняют в вакууме. Выход 90—95%.

Б. Смесь 0,17 моля II, 80 мл абс. этилового спирта, 60 мл абс. бензола и 2—3 г катионита КО-1 или КУ-2 нагревают до прекращения выделения воды в водоотделителе. Смесь фильтруют, от катионита отгоняют большую часть спирта и бензола, остаток выливают в 100 мл воды. Обработкой, аналогичной предыдущей, получают 80—85% продукта (табл. 2).

3-Метил-4-замещенные 4-карбэтоксимасляные кислоты IV. Смесь 0,1 моля 3-метил-4-замещенной 4,4-дикарбэтоксимасляной кислоты, 8,4 г (0,21 моля) едкого натра и 20—25 мл воды перемешивают при комнат-

ной температуре 1—2 часа, затем нагревают на водяной бане 2—3 часа. Смесь разбавляют водой, подкисляют соляной кислотой и экстрагируют эфиром. Эфирные экстракты высушивают над сернистым магнием. После отгонки эфира остаток декарбоксилируют при 20—30 мм и перегоняют в вакууме (табл. 3).

Таблица 2

Двухатомные эфиры α -замещенных α -карбэтоксиглутаровых кислот III

R	Выход, %	Т. кип., °C/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено
C_2H_5	92,3	154—155/5	1,4410	1,053	59,50	69,60	8,45	8,60
C_3H_7	91,1	155—156/5	1,4450	1,036	60,35	60,70	9,20	9,20
C_4H_9	95,2	158—159/5	1,4455	1,028	61,45	61,80	8,85	9,00
изо- C_4H_9	90,4	156—157/5	1,4440	1,030	61,67	61,80	9,0	9,00
C_5H_{11}	92,8	162—163/5	1,4420	1,027	62,65	62,78	9,25	9,30
изо- C_5H_{11}	90,6	160—162/5	1,4410	1,028	62,45	62,78	9,10	9,30
C_6H_5	91,2	163—165/5	1,4920	1,110	65,00	65,14	7,30	7,42
$C_6H_5CH_3$	90,1	165—166/6	1,4922	1,100	65,72	65,93	7,67	7,69

Таблица 3

3-Метил-4-замещенные 4-карбэтоксимасляные кислоты IV

R	Выход, %	Т. кип., °C/5 мм	n_D^{20}	d_4^{20}	C, %		H, %		Эквивалент	
					найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено
C_2H_5	60,0	135—137	1,4430	1,049	59,30	59,40	9,00	8,90	201,8	202
C_3H_7	66,6	139—140	1,4450	1,028	60,95	61,10	9,00	9,20	215,9	216
C_4H_9	70,0	145—146	1,4460	1,022	62,40	62,60	9,40	9,50	229,7	230
изо- C_4H_9	68,6	140—141	1,4465	1,023	62,35	62,60	9,25	9,50	229,7	230

ՏԵՂԱԿԱԼՎԱԾ ԴԼՈՒՏԱՐԱԹՔՈՒՆԵՐԻ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

1. Հ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Վ. Ս. ՉԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Մ. Դ. ԶԱԼԻՅԱՆ և Մ. Տ. ԴԱՆՂՅԱՆ

Ստացված են 3-մեթիլ-4-տեղակալված 4,4-դիկարբեթօքսիկարագաթթուներ, որոնք փոխարկված են α -տեղակալված α -կարբեթօքսի- β -մեթիլզլուտարաթթուների դիէթիլէսթրների և 3-մեթիլ-4-տեղակալված 4-կարբեթօքսիկարագաթթուների:

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED GLUTARIC ACIDS ESTERS

L. H. ROSTOMIAN, V. S. HAROUTYUNIAN, M. G. ZALINIAN and
M. T. DANGHIAN

Substituted glutaric acids esters have been synthesised and transformed in diethylesters of α -substituted α -carboethoxy- β -methyl glutaric and 4-methyl-4-substituted 4-carbethoxy butanoic acids.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. E. Floyd, S. E. Miller, J. Org. Chem., 16, 882 (1951).
2. О. Л. Мнджоян, Э. Р. Багдасарян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 15, 371 (1962).
3. J. C. Roberts, B. Shaw, J. Chem. Soc., 1950, 2842.
4. О. Л. Мнджоян, С. А. Аветисян, Н. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 19, 722 (1966).
5. Kaneko Takao, Lee, Vong Kyun, Hanatsuma Toroku, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 875 (1962).
6. M. F. Ansell, D. H. Hey, J. Chem. Soc., 1950, 1683.
7. P. R. Stepp, J. Org. Chem., 34, 479 (1969).
8. H. A. Bruson, T. W. Blener, J. Am. Chem. Soc., 66, 56 (1944).
9. О. А. Саркисян, М. Г. Залинян, М. Т. Дангян, Арм. хим. ж., 24, 130 (1971).