

УДК 547.46126:66.095.13(088.3)

СИНТЕЗ СИММЕТРИЧНЫХ И СМЕШАННЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Ереванский государственный университет
 Ереванский завод химреактивов

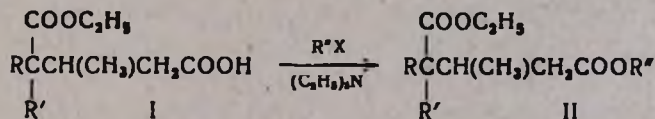
Поступило 7 VII 1977

Получены симметричные и смешанные эфиры дикарбоновых кислот взаимодействием последних или их моноэфиров с алкил- или алкенилгалогенидами в присутствии триэтиламина.

Табл. 2, библиограф. ссылок 1.

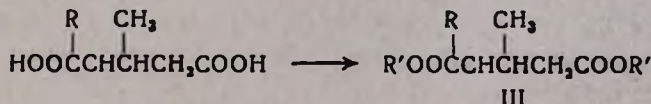
Для получения смешанных эфиров дикарбоновую кислоту подвергают этерификации в двух стадиях или ее эфир переэтерифицируют.

В настоящем сообщении нами показано, что смешанные эфиры дикарбоновых кислот, в частности 3-метил-4-алкил-4,4-дикарбэтоксипутановых кислот (I), и моноэтиловые эфиры α,β -замещенных глутаровых кислот (I) с высокими выходами получаются при нагревании эквимольной смеси кислот I, триэтиламина и галогенпроизводного в течение 3—4 час. при 75—90°.



$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$;
 $\text{R}'' = \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{CH}_2=\text{CHCH}_2, \text{CCl}_2=\text{CHCH}_2, \text{CH}_2\text{CCl}=\text{CHCH}_2$

Описанный метод успешно можно применять и для получения симметричных эфиров 3-метил-2-алкилглутаровых кислот (III),



а также эфиров строения IV



Экспериментальная часть

Исходные 3-метил-4-замещенные-4,4-дикарбэтоксипутановые, 3-метил-2-бутилглутаровая и 3-метил-4-карбэтоксипутановая кислоты получены по прописи [1].

Индивидуальность полученных эфиров проверялась ТСХ на окиси алюминия II степени активности в системе эфир: бензол, 4:2, проявление производилось парамп йода. ИК спектры (сняты на UR-10 и UR-20) ν , см^{-1} : C=O 1740, C—O—C 1180, 1240, 1250, а для аллиловых эфиров также C=C 1650, γ - γ -дихлораллиловых эфиров C=C 1630, C—Cl 880, хлоркротиловых эфиров C=C 1670, C—Cl 865, бензиловых эфиров C=C (аром.) 1650, а также частоты 705, 760 и 3050, характеризующие бензольное кольцо.

Эфиры 3-метил-4-замещенных-4,4-дикарбэтоксипутановых кислот (II). Смесь 0,02 моля 3-метил-4-замещенной-4,4-дикарбэтоксипутановой кислоты, 4 мл триэтиламина и 0,05 моля соответствующего галогенпроизводного при перемешивании нагревают на водяной бане 3—4 часа при 75—90°. После охлаждения добавляют воду до растворения осадка. Образовавшееся масло экстрагируют эфиром, эфирные экстракты промывают 5% раствором углекислого натрия, затем водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Аналогично получены эфиры 3-метил-4-карбэтоксоптановой кислоты (табл. 1).

Бутиловый эфир 3-метил-4,4-дикарбэтоксоптановой кислоты. Смесь 30,6 г (0,3 моля) 3-метил-4,4-дикарбэтоксоптановой кислоты, 53,6 г (0,45 моля) хлористого тионила и 50 мл абс. бензола нагревают на водяной бане до прекращения выделения газа. После отгонки бензола и избытка хлористого тионила в вакууме к остатку добавляют 30 мл абс. бензола и 22,2 г (0,3 моля) абс. бутилового спирта. Через 2 часа смесь нагревают на водяной бане 1—1,5 часа. Реакционную смесь выливают в воду и экстрагируют эфиром. Экстракты промывают разбавленным раствором соды, водой и сушат над сульфатом магния. После удаления эфира остаток перегоняют в вакууме (табл. 1).

Ди- γ , γ -дихлораллиловый эфир 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты (III). К смеси 5,04 г (0,025 моля) 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты и 8 мл триэтиламина при охлаждении добавляют 3,7 г (0,025 моля) 1,1,3-трихлорпропена-1. Смесь перемешивают при комнатной температуре 10—15 мин., а затем нагревают на водяной бане 3 часа при 80—85°. После соответствующей обработки получают 7,8 г (82%) вещества, т. кип. 182°/4 мм, d_4^{20} 1,2341, n_D^{20} 1,4845. Найдено %: C 45,80; H 5,10; Cl 33,72; MR_D 94,50. $C_{11}H_{22}O_4Cl_4$. Вычислено %: C 45,71; H 5,24; Cl 33,81; MR_D 94,46; R, 0,74.

Ди- γ -хлоркротиловый эфир 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты (III). Получены аналогично предыдущему с выходом 87%, т. кип. 182—183°/4 мм, d_4^{20} 1,1000, n_D^{20} 1,4769. Найдено %: C 57,20; H 7,70; Cl 18,80, MR_D 97,34. $C_{17}H_{18}O_4Cl_2$. Вычислено %: C 57,00; H 7,65; Cl 18,73, MR_D 97,43, R, 0,73.

Этим же путем с выходом 86,3% получен диаллиловый эфир 3-метил-2-бутилглютаровой кислоты (VI). Т. кип. 128°/4 мм, d_4^{20} 0,9732, n_D^{20}

R	R'	R''	Выход, %	Т. кип., °C мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	Найдено, %			Вычислено, %			R _f
							C	H	Cl	C	H	Cl	
C ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	CH ₂ CH=CCl ₂	89	160/1,5	1,1830	1,4695	50,25	6,11	18,40	50,13	6,27	18,54	0,69
C ₃ H ₇	.	.	92	170/1,5	1,1604	1,4685	51,33	6,58	18,00	51,40	6,55	17,90	0,70
C ₄ H ₉	.	.	94	165/0,5	1,1500	1,4695	52,40	6,82	17,05	52,60	6,81	17,22	0,72
изо-C ₅ H ₁₁	.	.	92	173/0,5	1,1363	1,4690	53,60	7,00	16,66	53,61	7,06	16,72	0,75
C ₂ H ₅	.	CH ₂ CH=CClCH ₃	88	156/2	1,1040	1,4625	56,37	7,50	9,82	56,27	7,44	9,79	0,75
C ₃ H ₇	.	.	90	152/1	1,0930	1,4630	57,40	7,70	9,22	57,37	7,71	9,43	0,60
C ₄ H ₉	.	.	90	162/0,5	1,0820	1,4640	58,50	9,95	9,00	58,38	7,94	9,09	0,63
изо-C ₅ H ₁₁	.	.	89	161/0,5	1,0700	1,4690	59,46	8,15	8,68	59,33	8,16	8,7	0,65
C ₂ H ₅	.	C ₄ H ₉	95	170/3	1,0260	1,4449	61,75	9,00	—	61,81	9,09	—	0,75
C ₃ H ₇	.	.	95	170/2	1,0150	1,4450	62,69	9,40	—	62,79	9,30	—	0,70
C ₄ H ₉	.	.	92	151/0,5	1,0010	1,4445	63,50	9,50	—	63,71	9,50	—	0,60
изо-C ₅ H ₁₁	.	.	93	160/1	0,9950	1,4450	64,04	9,72	—	64,51	9,68	—	0,65
C ₂ H ₅	.	CH ₂ =CHCH ₂	94	132/1	1,0460	1,4491	61,20	8,22	—	61,14	8,28	—	0,75
C ₄ H ₉	.	CH ₂ =CHCH ₂	90	141/1	1,0260	1,4510	63,22	8,80	—	63,18	8,77	—	0,67
C ₂ H ₅	.	C ₆ H ₅ CH ₂	93	174/2	1,0900	1,4865	65,90	7,70	—	65,92	7,68	—	0,63
C ₄ H ₉	.	C ₆ H ₅ CH ₂	94	187/3	1,0640	1,4830	67,43	8,20	—	67,34	8,16	—	0,65
C ₄ H ₉	H	CH ₂ CC=CCl ₂	91	140/1	1,1080	1,4630	53,30	7,00	21,12	53,14	7,08	20,92	0,68
C ₄ H ₉	.	CH ₂ CH=CClCH ₃	90	138/1	1,0340	1,4585	60,32	8,52	11,02	60,28	8,47	11,16	0,73
C ₄ H ₉	.	C ₄ H ₉	98	124/4	0,9451	1,4370	67,10	10,42	—	67,13	10,48	—	0,750
C ₄ H ₉	.	CH ₂ =CHCH ₂	90	133/4	0,9700	1,4440	66,42	9,60	—	66,66	9,63	—	0,73
C ₄ H ₉	.	CH ₂ C ₆ H ₅	90	153/1	1,0194	1,4820	71,30	8,85	—	71,25	8,75	—	0,70

1,4530. Найдено %: С 68,12; Н 9,20, MR_D 78,30. $C_{16}H_{26}O_4$. Вычислено %: С 68,08, Н 9,22, MR_D 78,46, R_f 0,77.

Аналогично получены диэфиры некоторых дикарбоновых кислот (IV), данные которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Эфиры двухосновных карбоновых кислот (IV)

n	R	Выход, %	Т. кип., °C/мм.ст.	n_D^{20}	d_4^{20}	Найдено, %			Вычислено, %			R_f
						C	H	Cl	C	H	Cl	
1	$CH_3CH=CCl$	50	151/4	1,5050	1,4490	33,44	2,50	44,20	33,54	2,48	44,10	0,68
2	"	83	159/1	1,5041	1,4200	35,84	3,00	42,06	35,71	2,97	42,26	0,62
3	"	88	161/1	1,4990	1,377	37,77	3,48	40,27	37,72	3,43	40,57	0,62
4	"	90	171/1	1,5000	1,3444	39,50	3,81	39,22	39,52	3,84	39,01	0,60
3	$CH_3CH=CClCH_3$	88	154/4	1,4850	1,1920	50,68	5,86	23,10	50,48	5,82	22,97	0,50
4	"	87	175/4	1,4820	1,169	52,00	6,10	22,05	52,00	6,19	21,95	0,52
3	CH_3CHCH_2-	90	96/4	1,4520	1,035	62,35	7,65	—	62,26	7,55	—	0,72
4	CH_3CHCH_2-	82	113/4	1,4520	1,023	63,70	8,00	—	63,71	7,98	—	0,71

ԴԻԿԱՐԲՈՆԱԹԹՈՆԵՐԻ ԽԱՌԸ ԵՎ ՍԻՄԵՏՐԻԿ
ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶ

Վ. Ս. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Լ. Հ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ, Մ. Գ. ՋԱԼԻՆՅԱՆ
Ե Մ. Տ. ԴԱՆԴՅԱՆ

Մշակված է դիկարբոնաթթուների խառը և սիմետրիկ էսթերների սինթեզի հարմար եղանակ, որն իրագործվում է դիկարբոնաթթուների կամ նրանց մոնոէսթերների և ալկիլհալոիդների փոխազդեցությամբ տրիէթիլամինի ներկայությամբ:

SYNTHESIS OF SYMMETRICAL AND MIXED DICARBOXYLIC
ACID ESTERS

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

A convenient method of the preparation of symmetrical and mixed dicarboxylic acid esters has been proposed which has been realised by the interaction of dicarboxylic acids or their monoesters with alkyl halides in the presence of triethylamine.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. О. Ростомян, В. С. Арутюнян, М. Г. Залиян, М. Т. Дангян, Арм. хвм. ж., 28, 1003 (1975).