



Государственный комитет  
СССР  
по делам изобретений  
и открытий

# О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 950714

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 15.06.79 (21) 2779665/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 15.08.82, Бюллетень № 30

Дата опубликования описания 15.08.82

(51) М. Кл.<sup>3</sup>

С 07 С 69/38  
С 07 С 69/72  
С 07 С 67/343

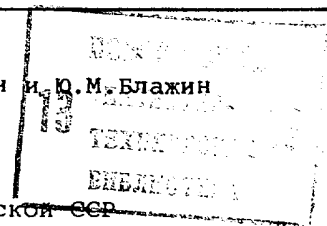
(53) УДК 547.29.  
.07(088.8)

(72) Авторы  
изобретения

А.А.Геворкян, П.И.Казарян, С.В.Авакян и Ю.М.Блажин

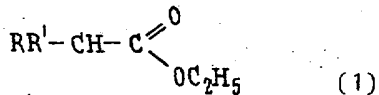
(71) Заявитель

Институт органической химии АН Армянской ССР



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРОВ АЦЕТОУКСУСНОЙ  
ИЛИ ЦИАНОУКСУСНОЙ, ИЛИ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения эфиров ацетоуксусной, циануксусной или малоновой кислоты общей формулы



где R - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>CO, CN;  
R' - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>,  
которые могут найти применение в качестве исходных соединений в органическом синтезе.

Известен способ получения эфиров формулы (I) путем алкилирования галоидуглеводородом ацетоуксусного и малоновых эфиров при температуре до 60°C с использованием в качестве растворителя ацеталей в присутствии едкой щелочи при мольном соотношении исходного эфира, галоидуглеводорода и щелочи, равном 2:1,5:1-2,5 [1].

Недостатками указанного способа являются низкие выходы продуктов алкилирования (43-61% для ацетоуксусного и до 34% в случае малонового) и применение малодоступных растворителей.

Цель изобретения - повышение выходов целевых продуктов.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения эфиров ацетоуксусной или циануксусной или малоновой кислоты путем алкилирования галоидуглеводородом соединения формулы



где R имеет вышеуказанные значения, в 4-метилентетрагидропиранине (МТГП) в присутствии едкой щелочи при мольном соотношении соединения формулы (II), галоидуглеводорода и едкой щелочи, равном 1:1-1,5:1-1,5, при 60-85°C.

Пример 1. Аллилацетоуксусный эфир.

а) В четырехрубную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 2,8 г (0,05 моль) КОН, 50 мл МТГП (предварительно высушенного над КОН и перегнанного; т. кип. 104°C (760 мм рт.ст.) и нагревают до 80-85°C при перемешивании до образования суспензии. Затем при температуре около 80°C 10-15 мин прикапывают 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира. Реакционную

смесь охлаждают до 60-65°C и 30-35 мин прикапывают 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила, затем нагревают при 65-70°C 2-3 ч. После чего реакционную смесь выливают на лед, экстрагируют МТГП и высушивают над MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителя разгонкой в вакууме получают 7,7 г (90,59%) аллил-ацетоуксусного эфира с т.кип. 93-97°C/10 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4365. Лит.: т.кип. 196-206°C.

б) Из 2,0 г (0,05 моль) NaOH, 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 50 мл МТГП после 2-3 ч нагревания при 60-65°C получают 7,8 г (91,76%) аллилацетоуксусного эфира с т.кип. 92-97°C/10 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4368.

Пример 2. Бензилацетоуксусный эфир.

а) Аналогично примеру 1 из 2,8 г (0,05 моль) KOH, 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила в 70 мл МТГП после 3-4 ч нагревания при 80°C получают 9,5 г (86,36%) бензилацетоуксусного эфира с т.кип. 122-125°C/2,5 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4965. Лит.: т.кип. 156 - 162°C/13 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 2,0 г (0,05 моль) NaOH, 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила в 70 мл МТГП после 3-4 ч нагревания при 80°C получают 9,3 г (84,55%) бензилацетоуксусного эфира с т.кип. 120-123°C/2 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4962.

Пример 3. н-Бутилацетоуксусный эфир.

а) Аналогично примеру 1 из 2,8 г (0,05 моль) KOH, 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира и 6,85 г (0,05 моль) н-бутилбромида в 50 мл МТГП после 5-6 ч нагревания при 80°C получают 6,2 г (66,67%) н-бутилацетоуксусного эфира с т.кип. 108-113°C/13,5 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4330. Лит.: т.кип. 112-115°C/15 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 2,0 г (0,05 моль) NaOH, 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира и 6,85 г (0,05 моль) н-бутилбромида в 50 мл МТГП после 5-6 ч нагревания при 80°C получают 6,4 г (68,82%) н-бутилацетоуксусного эфира с т.кип. 100-104°C/10 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4325.

Пример 4. γ, γ'-Диметилаллилацетоуксусный эфир.

а) Аналогично примеру 1 из 2,8 г (0,05 моль) KOH, 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира и 5,23 г (0,05 моль) γ, γ'-диметилаллилхлорида в 50 мл МТГП после 3-4 ч нагревания при 80°C получают 8,5 г (85,87%) γ, γ'-диметилаллилацетоуксусного эфира с т.кип. 124-126°C/14 мм рт.ст.,

$n_D^{20}$  1,4478. Лит.: т.кип. 120-122°C/11-12 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 2,0 г (0,05 моль) NaOH, 6,5 г (0,05 моль) ацетоуксусного эфира и 5,23 г (0,05 моль) γ, γ'-диметилаллилхлорида в 50 мл МТГП после 3-4 ч нагревания при 80°C получают 8,4 г (84,85%) γ, γ'-диметилаллилацетоуксусного эфира с т.кип. 122-125°C/14 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4476.

Пример 5. Аллилмалоновый эфир.

а) Аналогично примеру 1 из 2,8 г (0,05 моль) KOH, 8,0 г (0,05 моль) малонового эфира и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 6-7 ч нагревания при 65-70°C получают 8,2 г (82%) аллилмалонового эфира с т.кип. 108-112°C/11 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4355. Лит.: т.кип. 222-223°C.

б) Аналогично примеру 1 из 2,0 г (0,05 моль) NaOH, 8,0 г (0,05 моль) малонового эфира и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 6-7 ч нагревания при 65-70°C получают 8,1 г (81%) аллилмалонового эфира с т.кип. 107-113°C/11 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4350.

Пример 6. Бензилмалоновый эфир.

а) Аналогично примеру 1 из 2,8 г (0,05 моль) KOH, 8,0 г (0,05 моль) малонового эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила после 7-8 ч нагревания при 80-85°C получают 8,6 г (68,8%) бензилмалонового эфира с т.кип. 128-132°C/2 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4910. Лит.: т.кип. 169°C/12 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 2,0 г (0,05 моль) NaOH, 8,0 г (0,05 моль) малонового эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила после 7-8 ч нагревания при 80-85°C получают 8,5 г (68%) бензилмалонового эфира с т.кип. 128-131°C/2 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4910.

Пример 7. Аллилциануксусный эфир.

а) Аналогично примеру 1 из 2,8 г (0,05 моль) KOH, 5,65 г (0,05 моль) этилового эфира циануксусной кислоты и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 4-5 ч нагревания при 65-70°C получают 7,0 г (91,5%) аллилциануксусного эфира с т.кип. 108-112°C/10 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4380. Лит.: т.кип. 223°C.

б) Аналогично примеру 1 из 2,0 г (0,05 моль) NaOH, 5,65 г (0,05 моль) этилового эфира циануксусной кислоты и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 4-5 ч нагревания при 65-70°C получают 6,9 (90,19%) аллилциануксусного эфира, с т.кип. 109-112°C/10 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4373.

Пример 8. Аллилацетоуксусный эфир.

а) В четырехтубусную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 4,2 г (0,075 моль) КОН, 50 мл МТГП (предварительно высушенного над КОН и перегнанного; т. кип. 104°C/760 мм рт.ст.) и нагревают до 80-85°C при перемешивании до образования суспензии.

Затем при температуре около 80°C 10-15 мин. прикапывают 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира. Реакционную смесь охлаждают до 60-65°C и 30-35 мин прикапывают 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила, затем нагревают при 65-70°C 2-3 ч. После чего реакционную смесь выливают на лед, экстрагируют МТГП и высушивают над MgSO<sub>4</sub>. После удаления растворителя разгонкой в вакууме получают 8,2 г (96,47%) аллилацетоуксусного эфира с т. кип. 93-97°C/10 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4365. Лит.: т. кип. 196-206°C.

б) Из 3,0 г (0,075 моль) NaOH, 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 50 мл МТГП после 2-3 ч нагревания при 60-65°C получают 8,1 г (95,29%) аллилацетоуксусного эфира с т. кип. 92-97°C/10 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4368.

**Пример 9. Бензилацетоуксусный эфир.**

а) Аналогично примеру 8, из 4,2 г (0,075 моль) КОН, 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила в 70 мл МТГП после 3-4 ч нагревания при 80°C получают 10,2 г (92,73%) бензилацетоуксусного эфира с т. кип. 122-125°C/2,5 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4965. Лит.: т. кип. 156-162°C/13 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 3,0 г (0,075 моль) NaOH, 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила при 80°C получают 10,1 г (91,82%) бензилацетоуксусного эфира с т. кип. 120-123°C/2,5 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4965.

**Пример 10. н-Бутилацетоуксусный эфир.**

а) Аналогично примеру 8 из 4,2 г (0,075 моль) КОН, 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира и 8,65 г (0,05 моль) н-бутилбромида в 50 мл МТГП после 5-6 ч нагревания при 80°C получают 6,8 г (72,47%) н-бутилацетоуксусного эфира с т. кип. 108-113°C/13,5 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4330. Лит.: т. кип. 112-115°C/15 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 3 г (0,075 моль) NaOH, 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира и 6,85 г (0,05 моль) н-бутилбромида в 50 мл МТГП после 5-6 ч нагревания при 80°C получают 6,7 г (72,04%) н-бутилацето-

уксусного эфира с т. кип. 100-104°C/14 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4325.

**Пример 11.  $\gamma, \gamma$ -Диметилаллил-ацетоуксусный эфир.**

а) Аналогично примеру 8 из 4,2 г (0,075 моль) КОН, 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира и 5,23 г (0,05 моль)  $\gamma, \gamma$ -диметилаллилхлорида в 50 мл МТГП после 3-4 ч нагревания при 80°C получают 9,2 г (94,9%)  $\gamma, \gamma$ -диметилаллилацетоуксусного эфира с т. кип. 120-122°C/11-12 мм рт.ст.. Лит.: т. кип. 120-122°C/11-12 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 3,0 г (0,075 моль) NaOH, 9,75 г (0,075 моль) ацетоуксусного эфира и 5,23 г (0,05 моль)  $\gamma, \gamma$ -диметилаллилхлорида в 50 мл МТГП после 3-4 ч нагревания при 80°C получают 9,1 г (92,68%)  $\gamma, \gamma$ -диметилаллилацетоуксусного эфира с т. кип. 122-125°C/14 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4476.

**Пример 12. Аллилмалоновый эфир.**

а) Аналогично примеру 8 из 4,2 г (0,075 моль) КОН, 12,0 г (0,075 моль) малонового эфира и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 6-7 ч нагревания при 65-70°C получают 8,4 г (87%) аллилмалонового эфира с т. кип. 108-112°C/11 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4355. Лит.: т. кип. 222-223°C.

б) Аналогично примеру 8 из 3,0 г (0,075 моль) NaOH, 12,0 г (0,075 моль) малонового эфира и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 6-7 ч нагревания при 65-70°C получают 8,5 г (85%) аллилмалонового эфира с т. кип. 107-113°C/11 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4350.

**Пример 13. Бензилмалоновый эфир.**

а) Аналогично примеру 8 из 4,2 г (0,075 моль) КОН, 12,0 г (0,075 моль) малонового эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила в 70 мл МТГП после 7-8 ч нагревания при 80-85°C получают 9,3 г (74,4%) бензилмалонового эфира с т. кип. 128-132°C/2 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4910. Лит.: т. кип. 169°C/12 мм рт.ст.

б) Аналогично примеру 1 из 3,0 г (0,075 моль) NaOH, 12,0 г (0,075 моль) малонового эфира и 6,35 г (0,05 моль) хлористого бензила в 70 мл МТГП после 7-8 ч нагревания при 80-85°C получают 9,2 г (73,6%) бензиламалонового эфира с т. кип. 128-131°C/2 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,4910.

**Пример 14. Аллилцианоксусный эфир.**

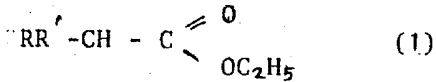
а) Аналогично примеру 8 из 4,2 г (0,075 моль) КОН, 8,48 г (0,075 моль) этилового эфира цианоксусной кислоты и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 4-5 ч нагревания при 65-70°C получают 7,3 г (95,43%) аллилцианоксусного эфира

с т. кип. 108-112°C/10 мм рт. ст., п. д. 1,4380. Лит.: т. кип. 223°C.

б) Аналогично примеру 1 из 3,0 г (0,075 моль) NaOH, 8,48 г (0,075 моль) этилового эфира циануксусной кислоты и 6,05 г (0,05 моль) бромистого аллила в 70 мл МТГП после 4-5 ч нагревания при 65-70°C получают 7,2 г (94,12%) аллилциануксусного эфира с т. кип. 109-112°C/10 мм рт. ст., п. д. 1,4378.

#### Формула изобретения

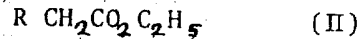
Способ получения эфиров ацетоуксусной или циануксусной или малоновой кислоты общей формулы



где R - CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, CH<sub>3</sub>CO, CN

R' - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>

путем алкилирования галоидуглеводородом соединения формулы



где R имеет вышеуказанные значения, в растворителе в присутствии едкой щелочи, отличающийся

10 тем, что, с целью повышения выхода целевого продукта, в качестве растворителя используют 4-метилентетрагидропиран и процесс ведут при мольном соотношении соединения формулы (II), галоидуглеводорода и едкой щелочи, равном 1:1-1,5:1-1,5, при 60-85°C.

Источники информации,

15 принятые во внимание при экспертизе  
1. Патент Великобритании №582191, 1947 (прототип).

Редактор Н. Киштулинец      Составитель Н. Токарева  
Техред Г. Фанта      Корректор Г. Решетник

Заказ 5890/26      Тираж 445      Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР  
по делам изобретений и открытий  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4