

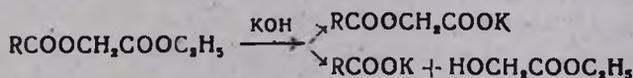
В. В. Довлатян и Т. О. Чакрян

К вопросу о направленности реакции омыления этиловых эфиров О-ацилгликолевых кислот

Как было показано ранее, этиловые эфиры О-ацилгликолевых кислот легко получаются под действием натриевых солей карбоновых кислот на этиловый эфир хлоруксусной кислоты [1, 2]:



Учитывая наличие в синтезированных соединениях двух сложноэфирных групп, было интересно установить направленность их щелочного омыления, тем более, что гидролитическое расщепление соединений, содержащих две или несколько сложноэфирных групп, в зависимости от характера ацильного радикала почти не изучено. Этиловые эфиры О-ацилгликолевых кислот омылялись едким кали в среде абсолютного этилового спирта при соотношении реагирующих компонентов 1 : 1,1. При этом теоретически следовало ожидать образования калиевых солей О-ацилгликолевых кислот или карбоновых кислот, соответствующих ацильному радикалу, и этилгликолята:

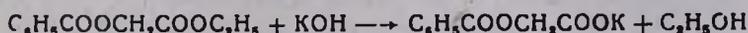


Опыты показали, что преимущественное течение реакции по той или иной схеме определяется природой ацильного радикала.

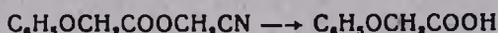
Так, при омылении этиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот реакция в основном протекает за счет центральной сложноэфирной группы, вследствие чего образуется соль ароксидуксусной кислоты и этилгликолят:



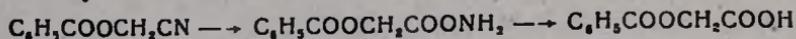
Между тем этиловый эфир бензоилгликолевой кислоты, наоборот, омыляется по месту крайней сложноэфирной группы:



Такое резкое отличие в химическом поведении этих эфиров при реакциях омыления оказалось характерным и для других аналогично построенных соединений. Так, ранее полученный нитрил О-феноксидацетилгликолевой кислоты [2] при сернокислотном гидролизе в основном превращается в феноксидуксусную кислоту:



в то время как, по литературным данным [3], нитрил О-бензоилгликолевой кислоты в аналогичных условиях сначала дает амид, который затем под действием щелочи образует ожидаемую О-бензоилгликолевую кислоту:

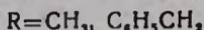
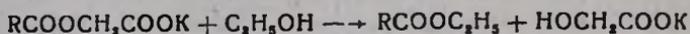
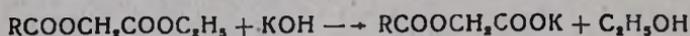


Своеобразно протекает реакция омыления этиловых эфиров О-ацетил- и О-фенилацетилгликолевых кислот.

В отличие от предыдущих эфиров, эти соединения в тех же условиях расщепляются в калиевую соль гликолевой кислоты и этиловые эфиры уксусной и фенилуксусной кислот соответственно.

Получение указанных соединений в качестве основных продуктов реакции, по-видимому, следует объяснить ступенчатым расщеплением исходных эфиров.

Можно предполагать, что, омыляясь по месту крайней сложноэфирной группы, они сначала образуют соответствующие калиевые соли, которые, однако, при последующем действии этилового спирта подвергаются переэтерификации:



Следует указать, что подобная переэтерификация в незначительной степени имеет место также при омылении этилового эфира О-бензоилгликолевой кислоты, из продуктов гидролиза которого был выделен этиловый эфир бензойной кислоты.

Указанные выше экспериментальные данные могут быть истолкованы следующим образом.

Наличие в молекуле этилового эфира О-бензоилгликолевой кислоты бензильного радикала, по-видимому, вызывает определенные пространственные затруднения, которые замедляют обменную реакцию калиевой соли бензоилгликолевой кислоты и спирта, а также препятствуют расщеплению указанного эфира по месту близкой к ароматическому ядру сложноэфирной группы.

При замене фенильного радикала метилом или при его отдалении от сложноэфирной группы последняя становится более реакционноспособной. Этим можно объяснить реакцию переэтерификации, имевшую место при омылении этиловых эфиров ацетил- и фенилацетилгликолевых кислот.

Между тем в молекулах этиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот под влиянием отрицательного индукционного эффекта, вызываемого электроотрицательным ароксильным радикалом, связь между атомами углерода и эфирного кислорода центральной сложноэфирной группы настолько ослаблена, что эти эфиры, даже при очень осторожном омылении, расщепляются в ароксинуксусные кислоты.

Экспериментальная часть

Омыление этиловых эфиров O-ароксиацетилгликолевых кислот. К 23,8 г (0,1 моля) этилового эфира *O*-феноксиацетилгликолевой кислоты в 25 мл абсолютного этилового спирта при охлаждении до -5° и перемешивании по каплям приливают 6,16 г (0,11 моля) едкого кали в 40 мл спирта. По окончании прибавления смесь перемешивают при этой температуре 15 минут, затем нагревают на водяной бане в течение одного часа. После отгонки спирта к остатку приливают эфир и фильтруют. Содержимое фильтра—калиевая соль феноксиуксусной кислоты. Выход 16,1 г (84,7% теории). При подкислении соляной кислотой (1 : 1) выделяют 9,9 г (80% теории) феноксиуксусной кислоты с т. пл. 98° (из воды). Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. После высушивания фильтра над безводным сернокислым натрием и удаления растворителя при $152-155^{\circ}/680$ мм перегоняют этиловый эфир гликолевой кислоты. Выход 6,8 г (65% теории), n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 1,0931 (по литературным данным, т. кип. $152-156^{\circ}$ [4], d_4^{15} 1,0569 [5]). Омылением 5 г (0,016 моля) этилового эфира *O*-2,4-дихлорфеноксиацетилгликолевой кислоты 1 г (0,017 моля) едкого кали получают 3 г (85,7% теории) 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с т. пл. 138° (из бензола). Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает. Из эфирного слоя выделяют 1,2 г (71,3% теории) этилового эфира гликолевой кислоты.

Омыление этилового эфира O-бензоилгликолевой кислоты. В указанных условиях омылением 20,8 г (0,1 моля) этилового эфира бензоилгликолевой кислоты 6,16 г (0,11 моля) едкого кали выделяют 17 г (78% теории) калиевой соли бензоилгликолевой кислоты, при подкислении которой получают 8 г (60% теории) бензоилгликолевой кислоты с т. пл. 112° . Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает; по литературным данным, т. пл. 112° [5]. При омылении полученной кислоты образуется бензойная кислота.

Из эфирного слоя выделяют этиловый эфир бензойной кислоты, т. кип. $203-206^{\circ}/680$ мм, n_D^{20} 1,4972. Выход 3,2 г (21,4% теории). Константы этилового эфира бензойной кислоты, по литературным данным [6]: т. кип. $212,9^{\circ}/760$ мм, $n_D^{17,3}$ 1,5068.

Омыление этилового эфира O-фенилацетилгликолевой кислоты. Омылением 22,2 г (0,1 моля) этилового эфира *O*-фенилацетилгликолевой кислоты 6,16 г (0,11 моля) едкого кали выделяют 10 г (87,7% теории) калиевой соли гликолевой кислоты с т. пл. 118° . Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает; по литературным данным, т. пл. 117° [7].

Калиевую соль гликолевой кислоты переводят в кальциевую и, подкисляя последнюю точно рассчитанным количеством щавелевой кислоты, выделяют гликолевую кислоту с т. пл. 78° ; по литературным данным, т. пл. 80° [5].

Из эфирного слоя при 218—220°/680 мм выделяют этиловый эфир фенилуксусной кислоты. Выход 12,5 г (76,2% теории), n_D^{20} 1,4922; d_4^{20} 1,0358; по литературным данным, $n_D^{18,5}$ 1,49921; d_4^{20} 1,0333 [8].

При омылении образуется фенилуксусная кислота.

Омыление этилового эфира О-ацетилгликолевой кислоты.

14,6 г (0,1 моля) этилового эфира ацетилгликолевой кислоты омыляют 6,16 г (0,11 моля) едкого кали. По окончании нагревания выпавший гликолят калия отсасывают и промывают эфиром; т. пл. 117°, выход 10,7 г (93,8% теории).

Гидролиз нитрила О-феноксиацетилгликолевой кислоты.

Смесь 19,1 г (0,1 моля) нитрила феноксиацетилгликолевой кислоты с т. пл. 61° [2], 19 мл воды и 14,2 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании нагревают на водяной бане в течение трех часов. Образовавшуюся феноксиуксусную кислоту отсасывают. Выход 14,2 г (93,4% теории), т. пл. 98°. Температура плавления смешанной пробы депрессии не дает.

В ы в о д ы

1. Изучена направленность реакции омыления этиловых эфиров О-ацилгликолевых кислот. Показано, что преимущественное течение этой реакции по той или иной схеме определяется природой ацильного радикала.

2. Омыление этиловых эфиров О-ароксиацетилгликолевых кислот протекает за счет центральной сложноэфирной группы, а этилового эфира О-бензилгликолевой кислоты—по месту крайней сложноэфирной группы.

3. В аналогичных условиях этиловые эфиры О-ацетил-, О-фенилацетилгликолевых кислот в результате реакции перезэтерификации образуют этилацетат, этилфенилацетат соответственно и гликолят калия.

Армянский сельскохозяйственный институт

Кафедра общей химии

Поступило 8 IV 1963

Վ. Վ. Դովլատյան և Թ. Օ. Չակրյան

Օ-ԱՅԻԼԳԼԻԿՈԼԱԹԹՈՒՆԵՐԻ ԷԹԻԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՕՃԱՌ-ԱՑՍԱՆ ՌԵԱԿՏԻԱՅԻ ԶԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է Օ-ացիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերների օճառացման ռեակցիայի ուղղութիւնը:

Ցույց է տրված, որ այս կամ այն սխեմայով տվյալ ռեակցիայի ընթացումը որոշվում է ացիլալին խմբի բնույթով, ընդ որում Օ-արօքսիացետիլգլիկոլաթթուների էթիլալին էսթերների օճառացումն ընթանում է կենտրոնական էսթերալին խմբի հաշվին, իսկ Օ-բենզոլգլիկոլաթթվի էթիլալին էսթերի դեպքում՝ ծալրալին խմբի տեղում:

Միտոտեսակ պարմաններում Օ-ացետիլ- և Օ-ֆենիլացետիլզլիկոլաթթու-
ների էթիլալին էսթերները վերաէսթերացման ռեակցիայի շնորհիվ համապա-
տասխանաբար առաջացնում են էթիլացետատ, էթիլֆենիլացետատ և կա-
լիումի զլիկոլատ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 12, 417 (1959).
2. В. В. Довлатян, Т. О. Чакрян, Изв. АН АрмССР, ХН 16, 475 (1963).
3. Aloy, Rabaut, Bull. soc. chim. France [4], 13, 457 (1913).
4. E. Fisher, A. Speler, Ber. 28, 3254 (1895).
5. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 126.
6. Словарь орг. соединений 2. ИЛ, Москва, 1949, 20.
7. Спутник химика 2. ОНТИ, Ленинград, 1935, 152.
8. Словарь орг. соединений 3. ИЛ, Москва, 1949, 376.