

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ХЛОРЕФИРОВ С ОРТОЭФИРАМИ
И АМИНАМИ

Г. Б. БАГДАСАРЯН, Л. Ш. АИРИЯН, К. С. БАДАЛЯН и М. Г. ИНДЖИКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 29 III 1979

Найдено, что α -хлорэфиры реагируют с ортоэфирами с образованием смешанных формалей или ацеталей. Взаимодействием аминов с α -хлорэфирами получены аммоноэфиры. Обсуждается механизм реакций.

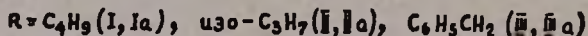
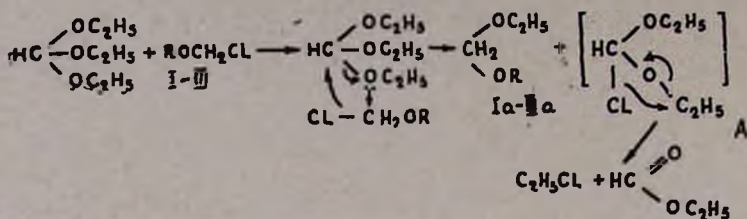
Библ. ссылок 8.

Чрезвычайная подвижность атома хлора в α -хлорэфирах в реакциях нуклеофильного замещения открыла широкие возможности синтеза представителей различных классов органических соединений. Наряду с многочисленными примерами взаимодействия с анионами известны реакции, в которых замещение в хлорэфирах происходит за счет неподеленной электронной пары нейтрального соединения. Так, например, взаимодействие α -хлорэфиров с третичными аминами приводит к четвертичным солям аммония [1], с эфирами же фосфористых кислот—к продуктам перегруппировки Арбузова [2].

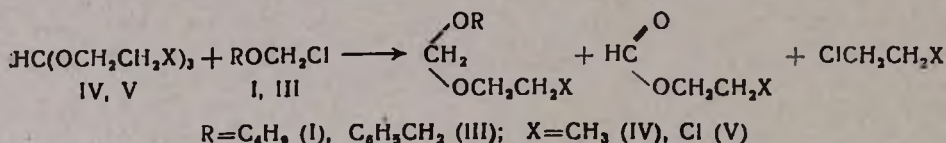
Нам казалось интересным выяснить, может ли вызвать аналогичную реакцию замещения неподеленная электронная пара кислорода в ортоэфирах. С этой целью изучено взаимодействие последних с α -хлорэфирами.

Оказалось, что бутилхлорметиловый эфир (I) при комнатной температуре не реагирует с ортоэфиром. При нагревании же их эквимольной смеси при 80° в течение 6 час. образуются бутилэтилформаль, этилформиат и этилхлорид с выходами 73, 75 и 65%, соответственно. Картина не меняется при переходе к изопропил- (II) и бензилхлорметиловым эфирам (III). В качестве продуктов реакции при этом образуются этилформиат, этилхлорид, а также изопропил- (IIa) и бензилэтилформаль (IIIa) соответственно с выходами ~70%.

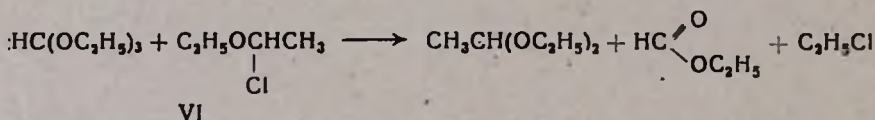
Реакция эта представляется нам протекающей по схеме, включающей в себя комплексование хлорэфира с одним из кислородных атомов ортоэфира, распад образовавшегося комплекса на смешанный формаль и хлорформаль (A), превращающийся в условиях реакции в формиат и алкилхлорид.



Аналогично реагируют бензилхлорметиловый эфир (III) с пропилюртоформиатом (IV) и бутилхлорметиловый эфир (I) с β-хлорэтилюртоформиатом (V). В первом случае были получены бензилпропилформаль, пропилюформиат и пропилюхлорид, во втором—бутил-β-хлорэтилформаль, β-хлорэтилформиат и дихлорэтан с высокими выходами.



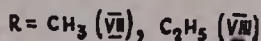
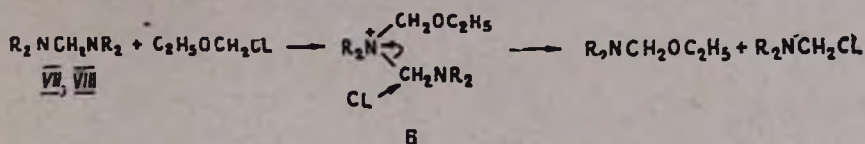
Исходя из схемы реакции, включающей в себя комплексобразование, можно было ожидать, что она будет облегчаться при переходе от первичных к более реакционноспособным вторичным α-хлорэфирам. И действительно, было показано, что α-хлорэтилэтиловый эфир (VI) реагирует с этилюртоформиатом уже при комнатной температуре с образованием диэтилацеталь уксусного альдегида, этилформиата и хлористого этила с выходами 50—55%. Остальная часть исходных соединений возвращается без изменений.



Попытка повысить выход продуктов нагреванием не увенчалась успехом—даже при 40° имеет место сильное смолообразование, что связано, по-видимому, с дегидрохлорированием хлорэфира и дальнейшими превращениями.

Простота исполнения и высокие выходы позволяют нам рекомендовать взаимодействие α-хлорэфиров с ортоэфирами в качестве удобного препаративного пути получения смешанных формалей.

Нами изучена также реакция аминалей с этилхлорметиловым эфиром. Показано, что и при этом имеет место замещение атома хлора уже на аминогруппу с образованием диалкиламинометилэтилового эфира и диалкилхлорметиламина.



Выходы получающихся аминоэфиров не превышают 20—25%. По-видимому, это можно объяснить тем, что образовавшаяся аминоаммониевая соль (Б) в изученных условиях (комнатная температура) неполностью подвергается дальнейшему распаду.

В пользу этого предположения свидетельствует образование значительно большего количества кристаллического продукта, чем можно было ожидать диалкилхлорметиламина, исходя из выхода аминоэфира.

Картина не меняется и при соотношении диамин-хлорэфир, 1,5:1. Взятый избыток амина полностью возвращается.

Попытки выделить новую порцию аминоэфира нагреванием кристаллического продукта (кипящий бензол) не увенчались успехом. Наблюдается осмоление с выделением формальдегида.

Экспериментальная часть

Полученные формали и хлористый этил идентифицированы ГЖХ.

Взаимодействие бутилхлорметилового эфира (I) с этилортоформиадом. Смесь 5,5 г (0,0447 моля) I и 6,6 г (0,0447 моля) ортоэфира нагревалась 6 час. в колбе с обратным холодильником, присоединенным к охлаждаемому до -70° змеевиковому приемнику, при температуре бани 80° . По мере накопления низкокипящих продуктов температура реакционной смеси падает от 80 до 73° . В змеевиковом приемнике ничего не собралось.

Гидролизом 0,1204 г смеси и последующим титрованием щелочью найдено, что 17,3% (0,0077 моля) хлорэфира не вошло в реакцию.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 4,3 г (72,8%) бутилэтилформали с т. кип. $50-52^\circ/20$ мм ($131-132^\circ/650$ мм), n_D^{20} 1,3930 [3].

Перегонкой содержимого змеевикового приемника получено 2,5 г (75,4%) этилформиата с т. кип. $47-49^\circ/650$ мм, n_D^{20} 1,3615 [4] и 1,9 г (65,5%) хлористого этила.

Взаимодействие бензилхлорметилового эфира (III) с этилортоформиадом. Аналогично предыдущему из 5,7 г (0,0364 моля) III и 5,4 г (0,0365 моля) ортоэфира получено 1,4 г (66,6%) хлористого этила, 1,6 г (65,4%) этилформиата с т. кип. $48-49^\circ/650$ мм, n_D^{20} 1,3620 и 3,9 г (70%) бензилэтилформали с т. кип. $98-99^\circ/11$ мм ($108-110^\circ/24$ мм), n_D^{20} 1,4850 [5].

Обратно получено 1,4 г (26%) исходного ортоэфира.

Взаимодействие бензилхлорметилового эфира (III) с пропилортоформиаом. В аналогичных условиях из 4,8 г (0,03 моля) III и 5,9 г (0,03 моля) пропилортоформиата получено 1,5 г (63,6%) хлористого пропила с т. кип. 40—42°/650 мм, n_D^{20} 1,3870, 1,8 г (68,0%) пропилформиата с т. кип. 75—77°/650 мм, n_D^{20} 1,3775 и 3,7 г (68,2%) бензилпропилформала с т. кип. 105—107°/10 мм, n_D^{20} 1,4870. Найдено %: С 73,55, Н 8,27, $C_{11}H_{16}O_2$. Вычислено %: С 73,74; Н 8,38.

Взаимодействие бутилхлорметилового эфира (I) с три(β-хлорэтил)-ортоформиаом. Из 4,8 г (0,039 моля) I и 9,8 г (0,039 моля) ортоэфира получено 2,5 г (64,2%) дихлорэтана с т. кип. 78—79°/650 мм, n_D^{20} 1,4420; 3,0 г (70,6%) β-хлорэтилформиата с т. кип. 123—124°/650 мм, n_D^{20} 1,4220 [6] и 4,4 г (67,4%) β-хлорэтилбутилформала с т. кип. 98—101°/35 мм, n_D^{20} 1,4300. Найдено %: С 50,14; Н 8,91; Cl 22,03. $C_7H_{15}O_2Cl$. Вычислено %: С 50,40; Н 9,0; Cl 21,31.

Обратно получено 2,3 г (23,4%) исходного ортоэфира.

Взаимодействие изопропилхлорметилового эфира (II) с этилортоформиаом. Смесь 4,0 г (0,037 моля) II и 5,5 г (0,037 моля) ортоэфира нагревалась 5 час. в колбе с обратным холодильником при температуре бани 90°. По мере накопления низкокипящих продуктов температура реакционной смеси падает от 80 до 77°. Титрованием реакционной смеси обнаружено 29,7% хлорэфира.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии змеевикового приемника получено 3,0 г (69%) изопропилэтилформала с т. кип. 43°/90 мм (97—99°/650 мм), n_D^{20} 1,3790. Найдено %: С 60,14; Н 11,54. $C_6H_{14}O_2$. Вычислено %: С 61,0; Н 11,86.

Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 1,9 г (69,1%) этилформиата с т. кип. 48—49°/650 мм, n_D^{20} 1,3605 и 1,4 г (56,4%) хлористого этила.

Обратно получено 1,2 г (21,8%) исходного ортоэфира.

Взаимодействие этил-α-хлорэтилового эфира (VI) с этилортоформиаом. Смесь 3,9 г (0,0361 моля) VI и 5,3 г (0,0361 моля) ортоэфира оставлена при комнатной температуре в течение 20 час. Титрованием пробы из реакционной смеси найдено 45,8% VI.

Перегонкой реакционной смеси в присутствии охлаждаемого до -70° змеевикового приемника получено 2,3 г (54%) диэтилацетата уксусного альдегида с т. кип. 49—51°/110 мм (97—99°/650 мм), n_D^{20} 1,3820 [7].

Перегонкой содержимого змеевикового приемника выделено 1,3 г (48,7%) этилформиата с т. кип. 47—49°/650 мм, n_D^{20} 1,3610 и 1,2 г (51,5%) хлористого этила.

Обратно получено 2,4 г (45,3%) исходного ортоэфира и 1,0 г (25,9%) хлорэфира.

Взаимодействие бис(диметиламино)метана (VII) с этилхлорметиловым эфиром. К 11,7 г (0,115 моля) VII в 50 мл абс. эфира, находящегося в колбе с обратным холодильником, небольшими порциями прибавлено 10,9 г (0,115 моля) этилхлорметилового эфира. По мере прибавления

последнего наблюдается помутнение реакционной смеси и выпадение осадка. После 2-дневного стояния эфирный слой декантирован, осадок несколько раз промыт эфиром.

После сушки получено 10,0 г кристаллического продукта, разделить который нам пока не удалось.

Перегонкой эфирного экстракта выделено 2,8 г (23,6%) диметиламинометилэтилового эфира с т. кип. 79—81°/650 мм, n_D^{20} 1,4052.

Взаимодействие бис(диэтиламино)метана (VIII) с этилхлорметиловым эфиром. Аналогично вышеописанному из 7,9 г (0,05 моля) VIII и 4,7 г (0,05 моля) хлорэфира получены 5,5 г кристаллического продукта и 1,4 г (21,3%) диэтиламинометилэтилового эфира с т. кип. 62—66°/60 мм, n_D^{20} 1,4100 [8].

α -ԲԼՈՐԵԹԵՐՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ՕՐՏՈԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ԱՄԻՆԱԼՆԵՐԻ ՀԵՏ

Հ. Բ. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ, Լ. Շ. ՀԱՅՐՅԱՆ, Կ. Ս. ԲԱԴԱԼՅԱՆ և Մ. Հ. ԻՆՃԻԿՅԱՆ

Հայտնաբերված է, որ α -բլորեթերների փոխազդեցությունը օրտոթերների հետ հանգեցնում է խառը ֆորմալների կամ ացետալների առաջացմանը: Կատալիան պարզությունը և նպատակային միացությունների բարձր ելքերը թույլ են տալիս այդ ռեակցիան առաջարկել որպես խառը ֆորմալների ստացման պրեպարատիվ եղանակ:

Ամինալները α -բլորեթերների հետ փոխազդելիս ստացվում են ամինո-էթերներ: Քննարկված է նշված ռեակցիաների մեխանիզմը:

THE INTERACTION OF α -CHLOROETHERS WITH ORTHOETHERS AND AMINALS

H. B. BAGDASSARIAN, L. Sh. HAYRIAN, K. S. BADALIAN
and M. H. INJIKIAN

α -Chloroethers have been found to react with orthoethers with the formation of mixed formals or acetals. Aminoethers have been obtained treating aminals with α -chloroethers. The reaction mechanism has been discussed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. Chambon, L. Girarde, A. Boucherle, Bull. Soc. chim. France, 1954, 1060.
2. В. С. Абрамов, Е. А. Мулицыкова, ЖОХ, 21, 2011 (1951).
3. М. Н. Palomaa, К. К. Kantola, Chem. Ber., 65, 1597 (1932).
4. J. Temmermans, H. Rolard, J. Chim. Phys., 29, 556 (1932).
5. R. Oda, M. Nomura, S. Tanimoto, Bull. Inst. Chem. Research, Kyoto Univ., 32, 231 (1954); Chem. Abstr., 50, 7112d (1956).
6. H. Baganz, L. Domaschke, Chem. Ber., 91, 653 (1958).
7. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ, 17, 572 (1947).
8. T. D. Stewart, W. E. Bradley, J. Am. Chem. Soc., 54, 4172 (1932).