

М. Т. ДАНГЯН

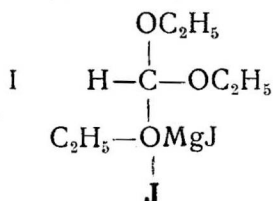
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДОВ И НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭФИРАМИ ОРТОКИСЛОТ

Реакции эфира ортоформиата и иода с железом, магнием, цинком
и марганцем.

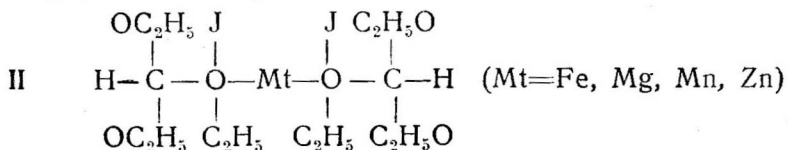
ПЕРВОЕ СООБЩЕНИЕ

Известно, что этиловый эфир ортомуравьиной кислоты реагирует со многими веществами, образуя разнообразные соединения. Так, например, эфир ортоформиата вступает в реакцию с бромом¹, хлористоводородным газом², треххлористым фосфором³, иодистым водородом⁴, цинком и эфиром α -бром-пропионовой кислоты⁵, магний органическими соединениями⁶ и т. д.

Поскольку эфиры карбоновых кислот омыляются при действии на них галоидами и некоторыми металлами⁷, мы поставили перед собою цель — распространить этого типа омыления и на эфиры ортокарбоновых кислот. В настоящей работе описываются реакции этилового эфира ортомуравьиной кислоты с иодом и некоторыми металлами (железом, магнием, цинком и марганцем), которые вступают в данные реакции, как двухвалентные атомы. Было установлено, что при этих реакциях получаются три вещества: иодистый этил, этиловый эфир муравьиной кислоты и окись взятого металла (FeO, ZnO, MgO, MnO). Химизм этих реакций, вероятно, должен быть таким: сначала одна молекула эфира с двумя атомами иода и одним атомом металла образует оксониевое соединение (I)



При избытке эфира полученное соединение (I) со второй молекулой эфира может образовать более сложное соединение (II)

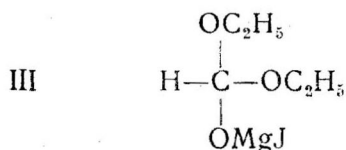


Действительно, из литературы известно⁸, что иодистый магний

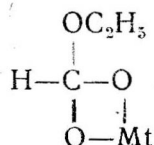
с эфиром ортомуравьиной кислоты образует соединение состава $2C_7H_{16}O_3 \cdot MgJ_2$.

Аналогичное соединение с эфиром дает иодистый цинк⁹ — $2C_7H_{16}O_3 \cdot ZnJ_2$.

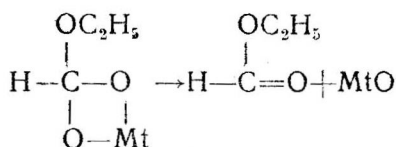
Оксониевое соединение II будет сравнительно неустойчивым, почему под действием температуры оно разложится и даст молекулу эфира ортоформиата и соединение I, которое в дальнейшем выделяет иодистый этил с образованием



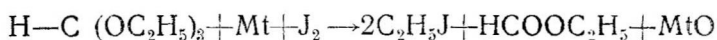
В свою очередь, соединение III также образует иодистый этил и соль моноэфира ортомуравьиной кислоты:



Соль моноэфира под действием высокой температуры разлагается по уравнению:



Складывая уравнения вышеописанных процессов, получим простую схему:



Экспериментальная часть

1. *Реакция эфира ортоформиата с иодом и железом.* Колба Вюрца, снабженная обращенным вниз холодильником и содержащая смесь 7,73 г иода, 1,707 г порошка металлического железа и 6,79 г эфира ортоформиата, нагревалась на песчаной бане. Быстро наступающая реакция долгое время протекала и без нагревания, выделяя значительное количество тепла. Перегонка продолжалась 30 мин. Приемник охлаждался льдом. Полученная жидкость подвергалась перегонке; главная масса—8,81 г перегонялась при 51—68°, а очень незначительная часть—0,4 г перегонялась при температуре выше 68°. Первой фракцией была смесь иодистого этила и этилформиата, а вто-

рой фракцией почти полностью—эфир-ортоформиат. Определение количества иодистого этила производилось при помощи количественного определения иода методом осаждения. Получено 5,4 г иодистого этила; следовательно—3,41 г этилформиата. Для идентификации иодистого этила смесь несколько раз промывалась водой (растворимость этилформиата в холодной воде 1: 8), раствором сернистоватокислого натрия, затем снова водой, была высушена хлористым кальцием и подвергнута перегонке. Дестиллят, собранный при 68° (при 68 мм) характеризовался как иодистый этил следующими признаками: имел приятный ароматический запах, был тяжелее воды; с диметиланилином образовывал осадок иодистого диметилэтилфениламмония с т. пл. 136°, со спиртовым раствором азотокислого серебра на холоду выделял иодистое серебро. Осадок образовывался также и с хинолином (с т. пл. 159°).

Этиловый эфир муравьиной кислоты характеризовался тем, что водный раствор с азотнокислым серебром выделял осадок, который в азотной кислоте растворялся, а при нагревании быстро чернел.

При помощи тщательной перегонки удалось получить эфир с приятным запахом и т. кипения 52°. При действии едкого натрия, а затем слабым раствором серной кислоты образовалась муравьиная кислота, установленная по запаху. В реакционной колбе после окончания реакции оставался осадок, который промывался эфиром, спиртом, водой и высушивался. Чистый осадок растворялся в серной и соляной кислотах без выделения газов. Осадок не притягивался магнитом.

2. Реакция эфира ортоформиата с иодом и магнием. Колба Вюрца, содержащая смесь 8,08 г иода и 0,77 г опилок металлического магния, охлаждалась, после чего вливалось 4,69 г эфирортоформиата. Колба, снабженная обращенным вниз холодильником, была подогрета на водяной бане, а затем на песчаной. Приемник охлаждался льдом. При вторичной перегонке получилось 7,98 г жидкости, в которой было 5,45 г иодистого этила и 2,53 г этилформиата. Количественное определение и идентификация компонентов полученной жидкости производилась так же, как и в первой реакции. Количественное определение иода в иодистом этиле дало следующие результаты:

0,2414 г вещ. 0,3614 г AgJ.

Найдено %: J 80,94.

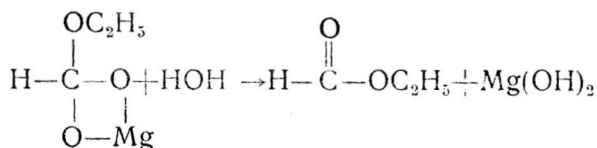
C₂H₅J. Вычислено %: J 81,38

При действии на этиловый эфир ортомуравьиной кислоты эфиром иода и магния по Залькинду¹⁰ также получались иодистый этил и этиловый эфир муравьиной кислоты.

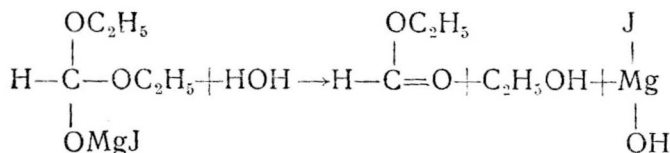
Было взято 10,45 г иода, 0,997 г магния, 6,06 г эфира; получено: 10,49 г смеси иодистого этила и этилформиата. Осадок, остав-

шийся после реакции, представлял собою твердую массу, которая промывалась сначала водой, затем эфиром и сушилась. Высушенная масса не являлась чистой окисью магния, а содержала незначительное количество углекислого магния, которая, вероятно, синтезировалась из окиси магния и двуокиси углерода. Образование некоторого количества двуокиси углерода вполне естественно в этих условиях проведения реакции. При некоторых опытах перегонка производилась на масляной бане, температура которой поддерживалась постоянной в разных точках (160°, 200°, 300°). Осадки, полученные из этих опытов, имели в своем составе различные процентные содержания иода и магния. Кроме того, при растворении этих осадков в воде происходил гидролиз с образованием этилового эфира муравьиной кислоты.

Образование последнего может, повидимому, протекать так:



или



Однако еще не удалось в чистом виде отделить эти промежуточные вещества.

3. *Реакция эфира ортоформиата с иодом и цинком.* С экспериментальной стороны реакция эфира ортоформиата с иодом и цинком аналогична реакции его с иодом и магнием.

Было взято 9,266 г иода, 2,386 г порошка металлического цинка и 8,11 г эфира ортоформиата. Реакция протекала в течение 40 минут.

Из второй перегонки было получено 5,78 г иодистого этила и 3,237 г этилформиата. Количественное определение и идентификация иодистого этила и этилформиата проводились так же, как и в первом опыте.

Осадок, оставшийся в реакционной колбе после окончания реакции, представлял собою бело-сероватую массу, которая последовательно промывалась эфиром, спиртом и сушилась. Высушенный осадок не растворялся в воде, но хорошо растворялся в кислотах (H_2SO_4) без выделения двуокиси углерода. Осадок растворялся в двуокиси аммония и едкого натрия. Аммиачный раствор при действии $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ выделял осадок. Все эти свойства характерны окиси цинка.

4. *Реакция эфира ортоформиата с иодом и марганцем.* В круглодонную колбу, содержащую смесь 1,86 г порошка металлического марганца и 8,607 г иода, через обратный холодильник вливалось 7,524 г эфира, что сопровождалось саморазогреванием реакционной смеси. Содержимое колбы в течение часа нагревалось, с обратным холодильником, на водяной бане, а затем перегонялось на песчаной бане. Приемник охлаждался льдом. Отгон снова подвергался перегонке и при 50—70° получалось 8,35 г совершенно прозрачной, бесцветной жидкости. Количественное определение и идентификация иодистого этила и этилформиата проведено так же, как и в первом опыте.

Получено 5,96 г иодистого этила и 2,39 г этилформиата.

В конце реакции в колбе оставался осадок окиси марганца, который хорошо растворялся в кислотах и не растворялся в воде. При растворении в соляной кислоте выделения хлора не замечено.

Выводы

1. При действии на эфир ортомуравьиной кислоты иодом и металлом (Fe, Mg, Mn, Zn) образуются три вещества: иодистый этил, этиловый эфир муравьиной кислоты и окись металла (MgO, FeO, MnO, ZnO).

2. При этих реакциях иодистый этил и этиловый эфир муравьиной кислоты получаются приблизительно в соотношениях 2:1.

3. Эфир ортомуравьиной кислоты и иод реагируют с марганцем энергичнее, чем с другими металлами.

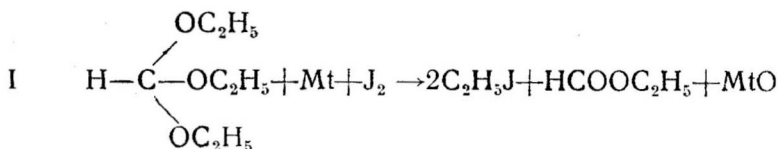
ЛИТЕРАТУРА

1. Ladenburg, Wichelhaus, A. 152, 165; vgl. Arnhold, A. 240, 196.
2. Arnhold, A. 240, 195; vgl. Lippert, A. 276, 177.
3. Arnhold, A. 240, 194.
4. Lippert, A. 276, 178.
5. Tschitschibabin, J. pr. [2], 73, 328.
6. Tschitschibabin, Bodroux, Bl. [3], 31, 585 (1904).
7. Ю. С. Залькин, Ж. Р. Х. О. 46, 692 (1914) М. Т. Дангян, Ж. О. Х., X, 18, 1670, (1940), М. Т. Дангян. Тр. Ереванского госуд. университета, том 12, ст. 134.
8. Blaise C. r. 140, 662.
9. Blaise C. r. 140, 662.
10. Ю. С. Залькин, „О действии Mg на эфиры галоидозамещенных карб. кислот“. (диссерт.) С. П. Б., 1913 г. стр. 254.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДОВ И НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ЭФИРАМИ ОРТОКИСЛОТ

ВТОРОЕ СООБЩЕНИЕ

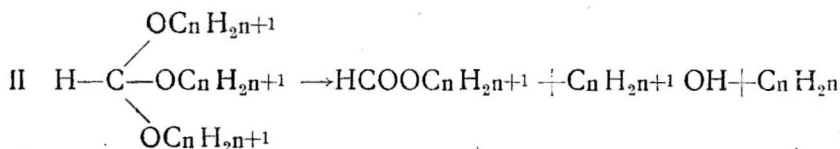
В первом сообщении были описаны реакции этилового эфира ортоформиата и иода с магнием, цинком, марганцем и двухвалентным железом. Реакции протекали по следующей схеме:



(где Mt может явиться Mn^{II} , Mg, Zn или Fe^{II})

Те же результаты получились при действии на эфир ортоформиата эфиром иода и магния по Залькинд¹. В настоящей работе описываются реакции двух эфиров ортоформиата (этилового и изоамилового) и иода с двумя трехвалентными металлами (железом и алюминием). Как описано в экспериментальной части, при этих реакциях получалось пять веществ (иодистый алкил, сложный эфир, спирт, ненасыщенный углеводород и окись металла).

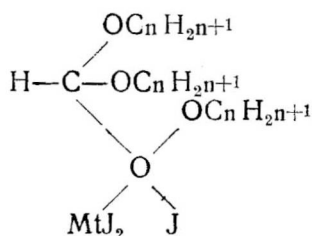
При данных реакциях образование ненасыщенного углеводорода и спирта происходит также и в результате разложения эфиров ортоформиата по следующей, подтвержденной опытом, схеме:



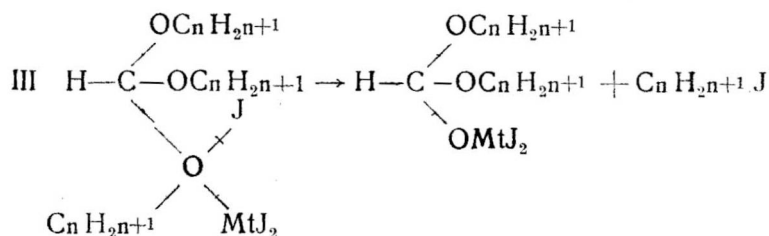
Исходя из данных эксперимента, можно сказать, что разложение эфиров ортоформиата по схеме II легче всего происходит при реакциях, в которых участвуют трехвалентные железо и алюминий, чем двухвалентные металлы (Mn^{II} , Mg, Zn и Fe^{II}). С помощью повторных опытов было установлено, что этиловый эфир ортомуравьиной кислоты энергичнее реагирует с иодом и металлами, чем изоамиловый эфир. Иод и алюминий расщепляют эфиры ортоформиата более энергично, чем иод и железо. Иод и алюминий, реагируя с эфирами, образуют иодистый алкил с сравнительно лучшим выходом, чем железо и иод.

Высказанное в первом сообщении предположение о химизме реакций, протекающих при взаимодействии эфира ортоформиата и иода с магнием, марганцем, цинком и двухвалентным железом, по-

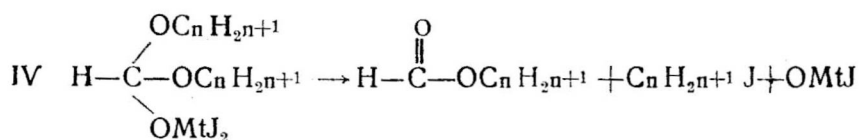
менимо и для реакций эфира ортоформиата и иода с алюминием и трехвалентным железом. Атом алюминия или железа с тремя атомами иода и молекулой эфира ортоформиата образует оксониевое соединение:



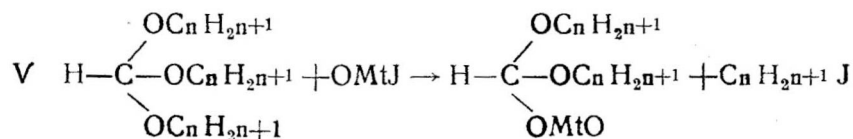
которое разлагается по схеме III.



Соединение $\begin{array}{c} \text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{C}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagdown \\ \text{OMtJ}_2 \end{array}$ в свою очередь разлагается по схеме IV.

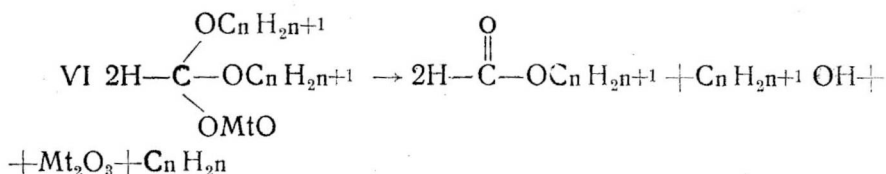


Молекула OMtJ в дальнейшем может реагировать или с эфиром муравьиной кислоты ($\text{H}-\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$), или со второй молекулой эфира ортоформиата; для последнего случая можно написать следующее уравнение:



Наконец, две молекулы последнего соединения $\begin{array}{c} \text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagup \\ \text{H}-\text{C}-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1} \\ \diagdown \\ \text{OMtO} \end{array}$

разлагаются по схеме VI.



Может быть, реакция эфира ортоформиата с иодом и железом протекает не через все указанные стадии, а только через некоторые из них, чем и объясняется небольшой выход полученного иодистого алкила. Качественное определение продуктов реакции в тех случаях, когда это было возможно, производилось в их совместном присутствии.

В проведении данной работы принимали участие сотрудницы О. Абрамян и С. Тер-Даниелян.

Экспериментальная часть

1. Реакция этилового эфира ортомуравьиной кислоты с иодом и алюминием

В колбу, содержащую смесь 8,55 г порошка иода и 0,99 г порошка металлического алюминия, через обратный холодильник было влито 8,13 г этилового эфира ортомуравьиной кислоты. Прибавление эфира сопровождалось бурной реакцией, почему до прибавления эфира смесь иода и алюминия охлаждалась холодной водой. По удалении охлаждающей бани в колбе началась реакция, для более умеренного проведения которой содержимое колбы часто охлаждалось водой и встряхивалось. Перегонка была проведена на песчаной бане. Приемник охлаждался льдом. Отгон снова был перегнан. Получилось 13,17 г совершенно бесцветной жидкости при $t=48-66^\circ$.

Определение количества иодистого этила в полученном дистилляте производилось методом осаждения.

Получены следующие результаты:

0,2120 г вещ. 0,2250 г AgJ.

Найдено 0,1490 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; следовательно, в 13,17 г дистиллята содержится 9,25 г иодистого этила.

Выход иодистого этила составил 88% теории, рассчитанной на взятый в реакцию иод.

Иодистый этил был characterized следующим образом:

1. Дистиллят образовывал осадок с азотнокислым серебром, который частично растворялся в азотной кислоте, а нерастворимая часть характеризовалась, как иодистое серебро.

2. Дистиллят с хинолином и диметиланилином также образовывал осадки, которые соответственно плавилась при 159 и 136° .

Полученные результаты полностью совпали с литературными данными. Дистиллят для обнаружения в нем этилового эфира муравьиной кислоты был подвергнут фракционной перегонке. Отгон, собранный при 50—54°, оказался эфиром муравьиной кислоты, смешанным с незначительным количеством иодистого этила. Эфир муравьиной кислоты был узнан следующими характерными для него свойствами: с азотнокислым серебром образовывал осадок, который при нагревании чернел и растворялся в азотной кислоте. При нагревании с водным раствором едкого натрия и окислении разбавленной серной кислотой выделял муравьиновую кислоту. В конце реакции наблюдалось выделение газа, который характеризовался, как этилен; он обесцвечивал водный раствор брома и менял интенсивную окраску водного раствора марганцевокислого калия. С характерным реагентом этилена ($\text{HgJ}_2 \cdot 2\text{KJ} + \text{NaOH}$) сначала образовал желтоватую муть, перешедшую затем в осадок. Газ горел светящимся пламенем. Жидкость, перегоняющаяся при выделении этилена, была собрана отдельно и характеризовалась, как почти чистый этиловый спирт. Последний хорошо растворялся в воде и с иодом и гидроокисью натрия образовывал иодоформ.

Твердый осадок, оставшийся в реакционной колбе, представлял собою окись алюминия, который был промыт водой, соляной кислотой и высушен. Высушенная масса была прокалена с бисульфатом калия, полученный сплав растворен в воде, который с гидроокисью аммония образовывал гидроокись алюминия.

2. Реакция этилового эфира ортомуравьиной кислоты с иодом и трехвалентным железом

Смесь 9,8 г кристаллического иода, 1,44 г порошка металлического железа и 7,5 г этилового эфира ортоформиата нагревалась на водяной бане в колбе, снабженной обратным холодильником. Реакция начиналась при 90° (термометр—в бане) и продолжалась около 10 мин. В колбе образовалась мутная, подвижная жидкость, которая при остывании не затвердевала. Перегонка проводилась на песчаной бане. Окрашенный отгон был собран в приемнике, охлаждаемом ледяной водой. Собранный отгон был промыт холодным раствором серноватистокислого натрия, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан. При 48—70° отогналась совершенно бесцветная, прозрачная жидкость в количестве 8,43 г. Определение количества иодистого этила в дистилляте проводилось так же, как и в первом опыте:

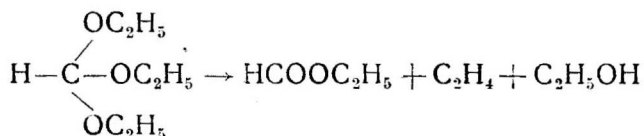
0,1510 г вещ. 0,1614 г AgJ
Найдено 0,1055 г $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$;

следовательно, в 8,43 г дистиллята содержится 5,88 г иодистого этила, что составляет 50,3% теории, рассчитанной на взятый в реакцию иод. Отделение и идентификация иодистого этила и этилового эфира муравьиной кислоты производилось так же, как и в первом опыте. Фракция, собранная при температуре 68—70°, с хинолином и диметиланилином образовала осадки с т. плавления 159 и 136°. Фракция, собранная при 48—52°, нагревалась с водным раствором едкого натрия; полученная при этом твердая масса была охарактеризована, как натриевая соль муравьиной кислоты.

В опытах, где иод и железо были взяты по схеме $\text{Fe} + \text{J}_2 \rightarrow \text{FeJ}_2$, значительного повышения выхода иодистого этила не наблюдалось. Взято: 9,8 г иода, 0,215 г железа и 11,2 г этилового эфира ортоформиата.

Получено: 6,86 г иодистого этила и 5,9 г смеси этилформиата и спирта.

При этих опытах было установлено, что этиловый эфир ортомуравьиной кислоты разлагается со значительной скоростью по ур-нию:



К осадку, оставшемуся в колбе по окончании реакции, два раза прибавлялось по 4 мл эфира и при перегонке оба раза было получено по 3,5 мл смеси этилформиата и этилового спирта. Смесь кипела при 52—71°. Такое же явление наблюдалось и при опыте, где вместо железа был взят Al.

3. Реакция изоамилового эфира ортомуравьиной кислоты с иодом и алюминием

Круглодонная колба, содержащая 8,09 г кристаллического иода, 11,92 г эфира и 0,594 г порошка металлического алюминия, соединенная с обратным холодильником, нагревалась на водяной бане. Реакция началась при 70° (термометр—в бане), после удаления бани реакция продолжалась еще 15 мин.; в продолжение этого времени колба часто охлаждалась холодной водой и взбалтывалась. Перегонка производилась на парафиновой бане, температура которой поддерживалась в интервале 100—140°; через 10 мин. после нагревания содержимое колбы затвердело. Твердая масса при нагревании на песчаной бане разложилась с частичным превращением в жидкую массу. Перегонка началась при 118°, и долгое время температура держалась при 127°, а потом поднялась до 132°. Отгонялась мутная жидкость, которая собиралась в приемнике, охлаждаемом

льдом. Отгон был промыт серноватистокислым натрием, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан. Были собраны две фракции, первая до 40° , в количестве 0,5 г, вторая—с 40 до 138° , в количестве 14,79 г. Первая фракция быстро обесцвечивала бромную воду и меняла интенсивную окраску водного раствора марганцевокислого калия. Определение количества иодистого изоамила второй фракции производилось определением иода по методу Степанова:

0,1302 г вещ. 0,1088 г AgJ.

Найдено $C_5H_{11}J$ в количестве 0,0904 г.

Следовательно, в 14,79 г дестиллята содержится 10,275 г иодистого изоамила—77,07% теории.

Для определения изоамилового спирта во второй фракции последняя снова была подвергнута перегонке. Дестиллят, собранный при 125° , в присутствии серной кислоты образовывал с уксусной кислотой изоамиловый эфир. Дестиллят, собранный при 138° , был характеризуем, как почти чистый иодистый изоамил; с хинолином он образовывал осадок с т. пл. 184° , при действии света окрашивался, не растворялся в воде и был тяжелее последней. При действии металлического натрия, а затем азотнокислого серебра выделился осадок иодистого серебра. В конце реакции в колбе осталась твердая масса, которая после промывки водой, соляной кислотой и высушки весила 1,79 г и характеризовалась, как окись алюминия. При повторном опыте было взято 5,26 г иода, 0,37 г алюминия и 8 г эфира, получено 10,38 г дестиллята, который перегонялся при 116 — $144^{\circ} C$.

4. Реакция изоамилового эфира ортомуравьиной кислоты с иодом и железом

Смесь из 5,55 г свежесублимированного кристаллического иода, 0,62 г порошка металлического железа и 8,66 г изоамилового эфира ортоформата, помещенная в колбу Вюрца, была нагрета сначала на парафиновой, а затем на песчаной бане. Реагирование компонентов началось при 125° . Через несколько минут в колбе образовалась мутная жидкость, которая перегонялась с разложением. Отгонялась совершенно бесцветная, прозрачная, подвижная жидкость, тяжелее воды. Отгон подвергался повторной перегонке, при 70 — 145° в приемнике собиралось 9,3 г дестиллята. Основная масса перегонялась при 124° . Определение количества иодистого изоамила производилось так же, как и в третьем опыте:

0,1158 г вещ. 0,0908 г AgJ.

Найдено $C_5H_{11}J$ 0,0764 г.

Следовательно, в 9,3 г дестиллята содержалось 3,06 г иодистого

изоамила—35,5% теории, рассчитанной на взятый в реакцию иод. Характеризация иодистого изоамила и изоамилового спирта производилось так же, как и в третьем опыте. Определение изоамилформиата производилось тем же способом, как и определение этилформиата в первом опыте. В повторном опыте было взято 5,26 г иода, 0,78 г железа и 7,9 г эфира; получено 7,81 г совершенно бесцветной, прозрачной жидкости. В конце реакции в колбе остался твердый осадок, частично растворимый в воде; нерастворимая часть характеризовалась, как окись железа.

В ы в о д ы

1. Этиловый и изоамиловый эфиры ортомуравьиной кислоты, реагируя с иодом и алюминием или железом, образуют иодистые алкилы (иодистый этил и изоамил), сложные эфиры муравьиной кислоты (этиловый и изоамиловый), спирты (этиловый и изоамиловый), ненасыщенные углеводороды (этилен и изоамилен) и окислы (окись алюминия и железа).

2. Иод и железо реагируют с этиловым или изоамиловым эфиром ортомуравьиной кислоты менее энергично, чем иод и алюминий.

3. Этиловый эфир ортомуравьиной кислоты реагирует с иодом и железом или алюминием более энергично, чем изоамиловый эфир.

4. Часть эфира ортомуравьиной кислоты не вступает в реакцию, а разлагается с образованием эфира муравьиной кислоты (этиловый или изоамиловый), спирта (этилового или изоамилового), ненасыщенного углеводорода (этилен или изоамилен).

5. Металлическое железо реагирует с иодом и эфиром ортомуравьиной кислоты, как двух—или трехвалентный элемент.

6. Реакции протекают через промежуточное образование оксониевых соединений.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. С. Залькинд .О действии Mg на эфиры галоидозамещенных карб. кислот* (диссерт.) СПб., 1913 г., стр. 254.