

М. Т. ДАНГЯН

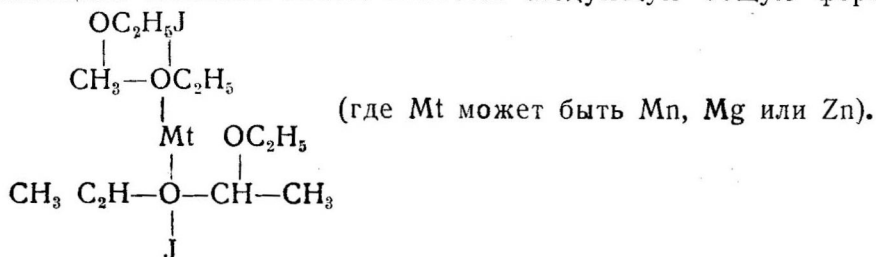
РЕАКЦИИ АЦЕТАЛЯ И ИОДА С МАГНИЕМ, ЦИНКОМ И МАРГАНЦЕМ

ПЕРВОЕ СООБЩЕНИЕ

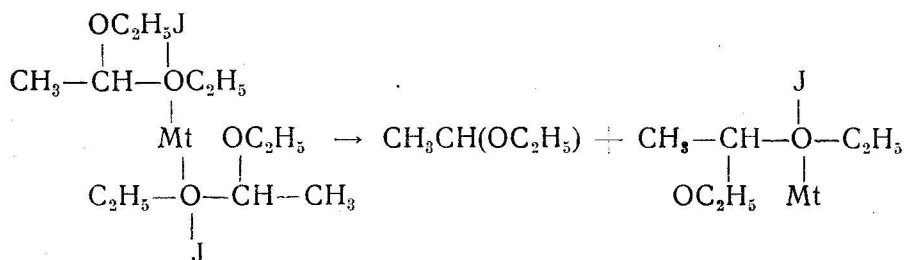
В предыдущих работах были описаны реакции омыления эфиров ортокислот, сложных эфиров¹ и расщепление простых² эфиров иодом и некоторыми металлами. Было бы желательно узнать—не могут ли также подвергнуться расщеплению ацетали при действии на них иодом и некоторыми металлами, поскольку в структуре сложных эфиров, эфиров ортокислот, простых эфиров и ацеталей есть некоторая общность, т. е. они имеют в своей молекуле связь атомов или атомных групп, выражаемую $R-OR^1$. Опыт дал положительный результат. Было установлено, что ацеталь при действии на него иодом и некоторыми двухвалентными металлами (магнием, цинком и марганцем) реагирует очень энергично. Продуктами реакции явились ацетальдегид, иодистый этил, сажа и окись данного металла (MgO , MnO или ZnO). Не взирая на то, что ацеталь энергично вступал в реакцию, из всех опытов были получены: небольшой выход иодистого этила, значительное количество сажи и ацетальдегид. При реакции ацетала и иода с марганцем и магнием получался сравнительно лучший выход иодистого этила, чем с цинком.

Поскольку все реакции сопровождались образованием ацетальдегида, были сделаны попытки найти в продуктах реакции также и этиловый спирт, но присутствие его окончательно не было установлено. По всей вероятности, иод и металл действуют на ацеталь через промежуточное образование оксониевого соединения. Еще в 1906 г. Меншуткин показал, что молекула иодистого магния образует с двумя молекулами ацетала твердое соединение³ ($2C_6H_{14}O_2 + MgJ_2$) с точкой пл. 86° .

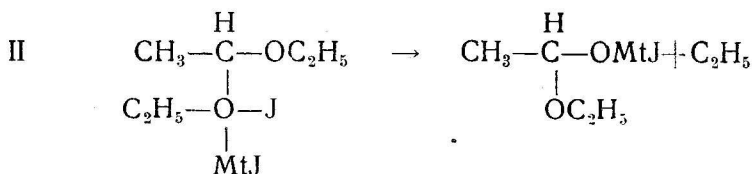
Для оксониевого соединения ацетала и иода со взятым двухвалентным металлом можно написать следующую общую формулу:



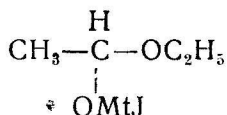
Далее, при высокой температуре это соединение разлагается по схеме I



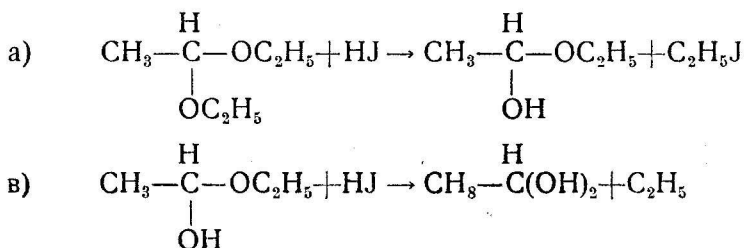
Полученный комплекс ацетала и иодистого металла в свою очередь разлагается по схеме II.



Поскольку получается небольшой выход иодистого этила, то можно сказать, что комплекс ацетала и иодистого металла разлагается и по другой схеме. В последнем случае главным продуктом реакции является ацетальдегид, который образуется также и при разложении соединения:



Пятихлористый фосфор, также реагируя с одной алкоксильной группой ацетала⁴, образует три вещества: хлористый этил, α-хлордиэтилефир и фосфороксихлорид. Иодистоводородный газ действует на две алкоксильные группы ацетала и образует: две молекулы иодистого этила, одну молекулу ацетальдегида и молекулу воды⁵. И здесь также можно сказать, что иодистоводородный газ сначала действует на одну алкоксильную группу ацетала, а затем на вторую:





Уравнение (а) напоминает вышеописанную схему II.

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

Экспериментальная часть

1. Реакция ацетала с иодом и магнием

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, было помещено 0,98 г опилок металлического магния и 10,32 г порошка кристаллического иода. Через холодильник было влито 4,76 г (5,7 мл) ацетала, колба все время находилась в воде и время от времени встряхивалась. Прибавление ацетала сопровождалось сильным разогреванием колбы. После удаления из-под колбы холодной бани содержимое последнего перемешивалось до тех пор, пока не прекратилось выделение тепла, после чего смесь спокойно простояла некоторое время. В колбе образовалась темная, очень вязкая жидкость, которая была перегнана на песчаной бане. Было получено 3,5 мл перегона темного цвета, причем 0,7 мл растворилось в воде. К осадку, находящемуся в колбе, было прибавлено 3 мл ацетала. После перегонки получилось 2,2 мл перегона темно-красновато-желтоватого цвета, из него 0,8 мл растворилось в воде. К части перегона, растворенной в воде, были прибавлены иод и раствор гидроокиси натрия, — образовался иодоформ. Дистиллят, полученный после двух перегонок, был промыт раствором серноватистокислого натрия, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан. Было получено 4,6 г совершенно бесцветного и прозрачного перегона. Количественное определение иодистого этила дало следующие результаты:

0,2102 г вещ. 0,3048 г AgJ.

Найдено $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 0,1932 г.

Следовательно в 4,6 г дистиллята содержится 4,2 г иодистого этила.

Иодистый этил характеризовался следующими признаками: дистиллят с диметиланилином образовал осадок диметилэтилфениламмония с т. пл. 136°; осадок, образованный с хинолином, имел т. пл. 159°.

Чистый отгон, собранный при 68° ($p=685$ мм), имел приятный ароматический запах, практически не растворялся в воде, хорошо растворялся в органических растворителях (метаноле, этаноле и др.), при действии света окрашивался. Со спиртовым или водным раствором азотнокислого серебра образовывал, на холоду, обильный осадок иодистого серебра.

0,1616 г вещ. 0,2424 г AgJ.
Найдено %J 81,06.
C₂H₅J. Вычислено, % J 81,38.

Осадок, черного цвета, оставшийся в колбе после реакции, был промыт водой, спиртом, эфиром, соляной кислотой, снова водой и высушен. Высушенная масса представляла собой сажу, что видно из результатов сжигания:

Для сжигания было взято 0,5976 г вещ.

После сжигания получено 0,02 г несгоревшей части (окиси магния).

2. Реакция ацетала с иодом и цинком

Аналогично реакции с магнием была проведена реакция ацетала с иодом и цинком. В реакцию было взято 17,96 г иода, 4,62 г порошка металлического цинка и 8,34 г (10 мл) ацетала. Сырой продукт был получен в количестве 6,95 г. После вторичной перегонки дестиллят был промыт водой и высушен хлористым кальцием. После перегонки было получено 5,23 г дестиллята. Количественное определение иодистого этила дало следующие результаты:

0,1356 г вещ. 0,566 AgJ.
Найдено C₂H₅J 1,43 г.

В 5,23 г дестиллята содержится 1,43 г иодистого этила.

Для характеристики иодистого этила полученный дестиллят был подвергнут фракционной перегонке. Первая фракция, собранная при 69—70° (p=680 мм), с хинолином и диметиланилином образовала осадки с т. пл. 159 и 136°. Реагируя с водным раствором азотнокислого серебра, на холоду образовывал обильный осадок иодистого серебра. Не растворялся в воде и был тяжелее последнего. Второй фракцией, собранной выше 70°, явился не вступивший в реакцию ацеталь. Часть дестиллята, растворившаяся в воде, характеризовалась, как ацетальдегид, который, реагируя с иодом и гидроокисью натрия, образовал иодоформ. Осадок, оставшийся в колбе, перерабатывался так же, как и в первом опыте.

3. Реакция ацетала с иодом и марганцем

К смеси, содержащей 20,24 г иода и 4,38 г порошка металлического марганца, было прибавлено 9,418 г ацетала. Добавление ацетала сопровождалось выделением большого количества тепла, почему до прибавления ацетала смесь предварительно охлаждалась водой. После этого реакционная колба, с обратным холодильником, нагревалась еще 20 мин. на водяной бане для полного реагирования компонентов. Перегонка производилась на парафиновой бане. Перегон, промытый раствором серноватистокислого натрия, высушенный хло-

ристым кальцием, весил 5,22 г. Определение количества иодистого этила в дестилляте дало следующие результаты:

0,6576 г вещ. 0,9515 AgJ.

Найдено C_2H_5J 0,6318 г.

Следовательно, в 5,22 г дестиллята содержится 5,01 г иодистого этила. Идентификация иодистого этила производилась также, как и в первом опыте. Дестиллят, собранный при 69°, образовал осадки с диметиланилином и хинолином с соответствующими т. пл. 136 и 159°. Количественное определение иода по методу осаждения дало следующие результаты:

0,1494 г вещ. 0,2248 г AgJ.

Найдено $^{\circ} J$ 81,33.

$C_2H_5 J$. Вычислено %: J 81,38

Осадок, оставшийся в колбе после реакции, был сначала промыт водой, затем спиртом и эфиром. Промывы спиртом и эфиром в себе ничего не содержали. Промытый осадок частично реагировал с соляной кислотой, выделив углекислый газ, который с гидроксидом бария образовал муть. Основная часть осадка после промывания соляной кислотой и водой также характеризовалась, как сажа.

Выводы

1. Было установлено, что ацеталь, подобно сложным эфирам и ортоэфирам, реагирует с иодом и некоторыми металлами (магнием, марганцем и цинком) с образованием иодистого этила, этилового спирта и значительного количества сажи.

2. Ацеталь и иод, реагируя с марганцем, цинком и магнием, образуют иодистый этил с небольшим выходом.

3. Реакции протекают через промежуточное образование оксониевых соединений.

4. Ацеталь и иод, реагируя с цинком, дают меньший выход иодистого алкила, чем с магнием и марганцем.

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Т. Дангян, Тр. Ереванского гос. университета, XII, 131, ЖОХ, X, 18, 1670 (1940)
- ² М. Т. Дангян, ЖОХ, X, 21, 1885 (1940).
- ³ Menschutkin, С. 1906, II, 1839.
- ⁴ Gyeuther, Bachmann A., 218, 39.
- ⁵ Lippe, A., 276, 165.