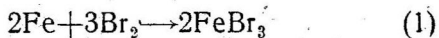


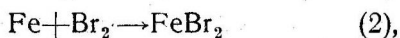
М. Т. Дангян

Реакции брома и железа со спиртами

В одной из наших предыдущих статей¹ была описана реакция брома и железа с этиловым спиртом. В настоящей работе мы даем описание реакций брома и железа с другими спиртами: метиловым, бутиловым, изоамиловым и октиловым. Подробное изучение реакций показало, что бром и железо, реагируя со спиртами, образуют бромистые алкилы со сравнительно хорошими выходами в тех случаях, когда они вносятся в реакцию по уравнению



Если же бром и железо вносятся в реакцию по уравнению

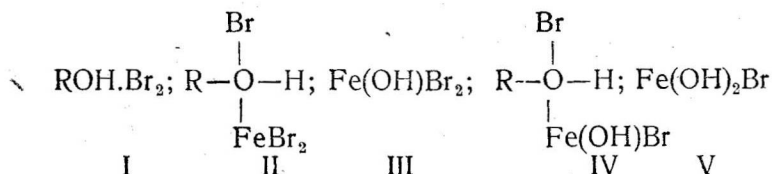


то выходы бромистого алкила бывают очень малыми. Бромное железо, аналогично хлорному железу², реагирует со спиртами легче всего своим одним атомом брома. Подобное же явление наблюдалось и при реакции иода и железа со спиртами³. Из литературы известно, что бром легко может реагировать с первичными спиртами: так, например, при действии брома на пропиловый спирт образуется дибромпропионовый альдегид⁴.

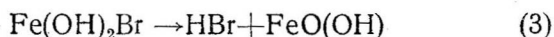
Следовательно, прибавление брома к смеси спирта и железа должно производиться так, чтобы бром имел возможность реагировать полностью с железом. Осуществление этого не так трудно, потому что при совместном действии трех компонентов реакционной смеси бром легче реагирует с железом, чем со спиртом. По этой причине при всех реакциях бром прибавлялся к смеси спирта и железа по каплям и содержимое колбы интенсивно перемешивалось. В осадках, остающихся в реакционных колбах после перегонки бромистого алкила, были обнаружены следующие вещества: бромное железо, бромистое железо, окись железа и трудно растворимые части (вероятно, основные соли железа разного состава).

В труднорастворимых частях было обнаружено также и железо. Присоединения брома к железу в присутствии спирта, при обыкновенной температуре, нужно объяснить следующим образом: сначала бром со спиртом образует молекулярное соединение (I). Образование последнего происходит благодаря значительному дипольному моменту спирта. Соединение I, легко реагируя с железом, отдает ему свои атомы

брома. В зависимости от количества брома может образоваться бромистое или бромное железо; последнее в момент образования соединяется со спиртом и дает оксониевое соединенне⁵ (II), которое под действием температуры разлагается с образованием бромистого алкила и основной соли железа (III). В зависимости от количества спирта, условий проведения реакции и молекулярного веса спирта основная соль может прореагировать со второй молекулой спирта и образовать снова оксониевое соединение (IV), которое, разлагаясь, в свою очередь образует бромистый алкил и основную соль (V).



Основная соль железа может разлагаться по уравнению



или—при благоприятных условиях—соединиться с третьей молекулой спирта и снова образовать оксониевое соединение.

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

Экспериментальная часть

1. Реакции брома и железа с бутиловым спиртом

Смесь 4,97 г порошка металлического железа, восстановленного водородом, и 24,3 мл (19,7 г) нормального первичного бутилового спирта была помещена в круглодонную колбу. Затем из капельной воронки через обратный холодильник был прибавлен по каплям бром в количестве 21,25 г. Прибавление брома сопровождалось саморазогреванием реакционной смеси, почему производилось частое перемешивание и охлаждение. Содержимое колбы, снабженной обратным холодильником, нагревалось на электрической плите около 1 часа. После охлаждения смесь в колбе частично затвердела. При перегонке (на голом огне) было получено 23 мл светложелтого цвета жидкости, которая была собрана под водой, трижды промыта серной кислотой (серная кислота каждый раз бралась по 5 мл), водой, разбавленным раствором гидроокиси натрия, водой, высушена хлористым кальцием и перегнана. Было получено 16,88 г бромистого бутила (выход—46,4% теории), который кипел при 96° (680 мм) и с азотнокислым серебром образовал осадок бромистого серебра.

Анализ (по Степанову)

0,5690 г вещества, 0,7838 г AgBr.

Найдено %: Br 59,03.

C₄H₉Br. Вычислено %: Br 58,33.

2. Реакции брома и железа с другими спиртами

Подобно первой реакции, бром и железо реагируют с другими спиртами ряда метанола: амиловым, октиловым и метиловым. Обработка и идентификация бромистого амила и октила производились так же, как и бромистого бутила. Бромистый метил промывался раствором гидроокиси натрия и собирался в газгольдере над водным раствором поваренной соли. Нижеприведенная таблица (№ 1) дает общее представление о количествах входящих в реакцию компонентов, времени нагревания с обратным холодильником, выходах и количествах полученных бромистых алкилов.

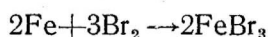
Таблица № 1

С п и р т ы		Железо трех- -валентное (в г)	бром (в г)	Время на- гревания с обратным холодильн.	Бром. алкил	
Наимено- вание	колич. (в г)				Колич. (в г)	выход в %
Метиловый	32,4	7,44	33	—	25,43	64,65
Амиловый	28	4,86	20,8	1,5 ч.	21,7	55,22
Октиловый	42,4	6,02	21,35	1 ч.	26,4	50,8

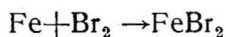
При всех реакциях добавление брома к смеси железа и спирта сопровождалось саморазогреванием реакционной смеси, причем добавление брома к смеси железа и метилового спирта вызывало большее выделение тепла, чем добавление брома к смеси железа и октилового спирта. Во время нагревания смеси с обратным холодильником выделение бромистого водорода почти не наблюдалось. При реакции с октиловым спиртом содержимое колбы от нагревания с обратным холодильником частично разлагалось с образованием смолоподобного вещества, причем наблюдалось незначительное выделение бромистого водорода. Полученный после перегонки бромистый октил был промыт серной кислотой (5 раз). После перегонки бромистых алкилов в реакционных колбах оставались осадки, имеющие почти одинаковый состав. В них было обнаружено бромное железо, основная соль бромного железа, окись железа и незначительное количество не вступившего в реакцию порошка железа.

3. Реакции брома и двухвалентного железа со спиртами

В вышеописанных реакциях железо и бром были взяты в реак-
ции по уравнению



Эксперименты показали, что бром и железо могут реагировать со спиртами и в тех случаях, когда они вносятся в реакцию по уравнению



Было установлено, что при одинаковых условиях проведения

реакции наибольший выход бромистого алкила получается в том случае, когда бром и железо входят в реакцию по уравнению (1).

Таблица № 2 дает общее представление о реакциях, в которых бром и железо были взяты по уравнению (1).

Таблица № 2

С п и р т ы		Железо (в г)	Бром (в г)	Время нагре- вания с обрат- ным холодильн.	Бромистый алкил.	
Наимено- вание	Колич. (в мл)				Колич. (в г)	выход в %
Метиловый	21,2	7,38	21,15	—	8,48	33,77
Этиловый	40,8	9,59	27,5	—	4,99	13,6
Бутиловый	24,1	10,92	20,85	1 час	11,04	30,9
Амиловый	28,2	8,6	20,8	2 "	10,2	26,0
Октиловый	30,4	8,1	15,5	1 "	8,6	23,2

В ы в о д ы

1. При действии на спирты ряда метанола бромом и железом образуются бромистые алкилы. Были получены бромистый метил, этил, нормальный бутил, изоамил и нормальный октил.

2. Предполагается, что в реакционной колбе бром и железо, реагируя друг с другом, сначала образуют бромид железа, который затем вступает в реакцию со спиртами. В одном случае бром и железо брались в количественных соотношениях, ведущих к образованию бромного железа, а в другом случае—к образованию бромистого же-
леза.

3. Наибольший выход бромистых алкилов был получен при тех опытах, когда бром и железо брались в соотношениях: 1 *грам-атом* железа и 1,5 *грамм-молекулы* брома.

4. Бром и железо в присутствии метилового спирта реагируют друг с другом более энергично, чем в случае других спиртов; с увеличением молекулярного веса спирта уменьшается его действие на процесс реагирования брома и железа.

5. Реакции протекали через промежуточное образование оксоние-
вого соединения.

6. В данных реакциях бром реагирует с железом и спиртом совершенно аналогично иоду с теми же веществами.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Т. Дангян—ЖОХ, XI, 2, 106 (1941).
2. М. Т. Дангян—ЖОХ, VIII, 17, 1780 (1938), ЖОХ, IX, 20, 1907 (1399).
3. М. Т. Дангян—Известия АрмФАН'а АН СССР. 3—4, 1941.
4. Henry, C.—1906, II, 1109.
5. М. Т. Дангян—I с., стр. 106.