ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ ՍՍՌՄ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՖԻԼԻԱԼԻ
ИЗВЕСТИЯ АРМЯНСКОГО ФИЛИАЛА АКАДЕМИИ НАУК СССР
BULLETIN of the ARMENIAN BRANCH of the ACADEMY of SCIENCES of the USSR

№ 3—4 (17—18), 1942

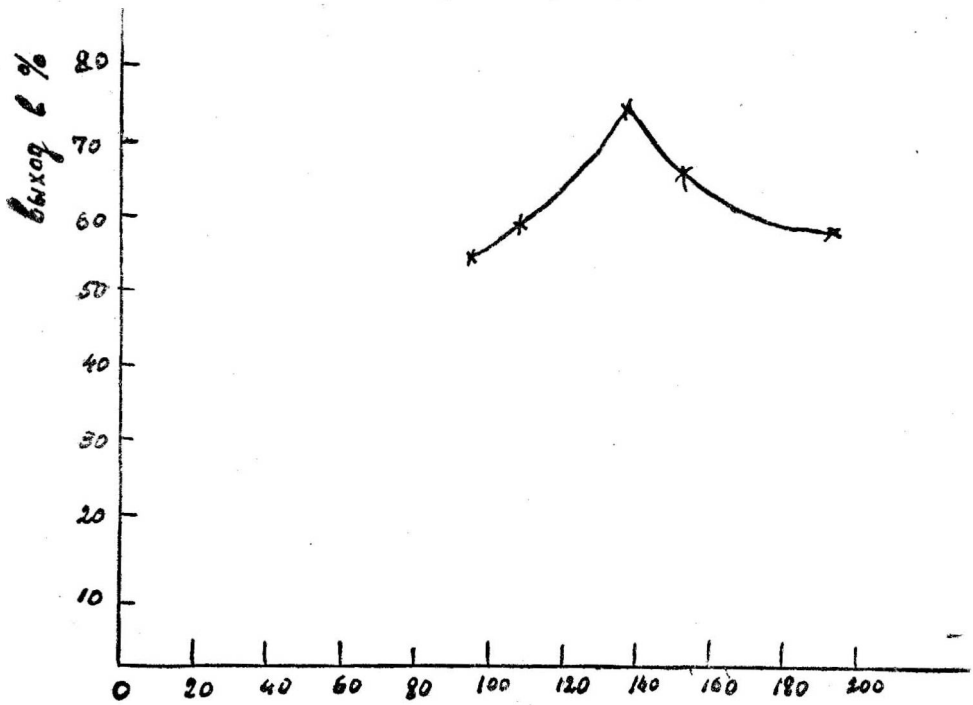
М. Т. Дангян

Взаимодействие галоидов, алюминия и магния со спиртами и эфирами

Сообщение V.

В предыдущих работах[1] были описаны реакции иода, алюминия и магния с некоторыми первичными одноатомными спиртами. Для об'яснения химизма этих реакций в свое время было сделано предположение, согласно которому иод сначала реагирует с металлом, образуя иодистый металл (иодистый магний или алюминий), реагирующий затем со спиртами. Реагирование иодистого металла со спиртами протекает через промежуточное образование оксониевого соединения. Вполне естественно было предположить, что подобное взаимодействие может иметь место и в тех случаях, когда в реакцию вместо иода берется бром. В настоящей работе описываются реакции брома и алюминия со спиртами: метиловым, этиловым, бутиловым, амиловым и октиловым.

Нижеследующая кривая дает представление о выходах полученных бромистых алкилов. Некоторые спирты (бутиловый, амиловый и



Мол. вес бромидов

октиловый) были взяты в реакцию в количествах, соответствующих теоретическому, по следующей схеме:

$$Al + 3Br + 3RCH_2OH \rightarrow 3RCH_2Br + Al(OH)_3,$$

а другие—вдвое больше теоретического (метиловый и этиловый). Повторные опыты показали, что выход полученного бромистого алкила зависит не только от количества спирта, взятого в реакцию, но также от тех условий, в которых проведена реакция. Взаимодействие брома и алюминия со спиртами сложнее, чем взаимодействие спиртов с иодом и алюминием, так как в первом случае параллельно могут протекать несколько реакций. Пары брома легко могут замещать атомы водорода в спиртах и образовать бромзамещенные спирты[2]. Под действием брома спирт, в присутствии катализатора (в данном случае катализатором может явиться металлический или бромистый алюминий), может окислиться и выделить бромистый водород. Подобное взаимодействие имеет место между хлором и спиртом в присутствии хлорного железа[3]. Также не исключена возможность энергичного взаимодействия металлического алюминия со спиртами в присутствии бромистого алкила или брома по следующему уравнению[4]:

$$2Al + 6RCH_2OH \rightarrow 3H_2 + 2Al(OCH_2R)_3.$$

При всех реакциях прибавление брома к смеси спирта и алюминия сопровождалось выделением большого количества тепла. Бром добавлялся очень медленно, причем реакционная смесь хорошо перемешивалась. При реакции октилового спирта с бромом и алюминием наряду с бромистым октилом получалось также некоторое количество воды. Вероятно, под действием высокой температуры гидроокись алюминия разлагается с образованием воды и окиси алюминия по следующей схеме:

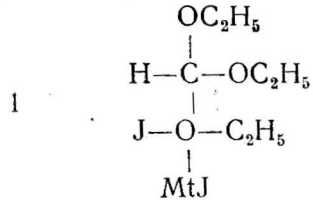
$$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O.$$

И действительно, в конце реакции в оставшемся осадке была обнаружена окись алюминия.

В настоящей работе исследовано также взаимодействие иода, алюминия и магния с изопропиловым спиртом и изоамиловым эфиром ортомуравьиной кислоты. При реакции изопропилового спирта с иодом и алюминием был получен больший выход иодистого изопропила (62%), чем с иодом и магнием (33%). Ранее нами было показано[5], что этиловый эфир ортомуравьиной кислоты под действием иода и двухвалентного металла (Fe^{II}, Mg, Zn или Mn^{II}) подвергался расщеплению. В продуктах расщепления были выявлены: этиловый эфир муравьиной кислоты, иодистый этил и окись магния. Компоненты были взяты в реакцию в количествах: одна грамм-молекула эфира, один грамм-атом магния и одна грамм-молекула иода.

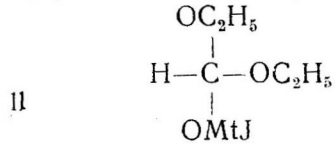
На основе полученных продуктов было сделано следующее

предположение для об'яснения химизма реакции: сначала в реакционной колбе образуется соединение I



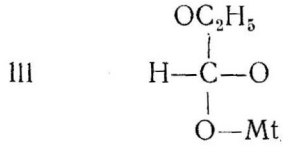
I

которое, разлагаясь, образует соединение II



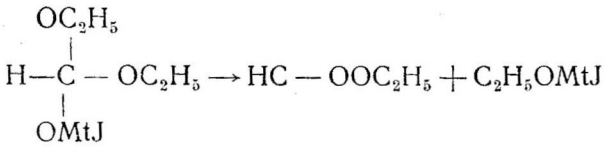
II

Последнее также дает иодистый этил и соединение III

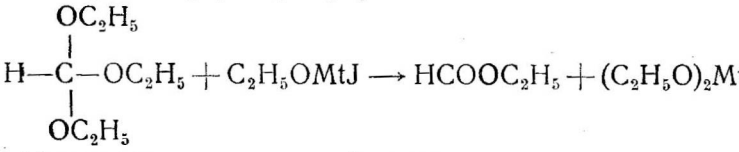


III

В дальнейшем, при изучении расщепления продуктов реакции этилового и изоамилового эфиров ортомуравьиной кислоты с иодом и другими металлами (Bi, Sn и Sb) было обнаружено, что соединение I может разлагаться и по другой схеме:



Образующееся соединение C_2H_5OMtJ может реагировать со второй молекулой эфира ортоформиата по схеме:



Несмотря на то, что образование алкоголята окончательно еще не установлено при всех реакциях, расщепление изоамилового эфира муравьиной к-ты с иодом и магнием, мы полагаем, протекает согласно следующему уравнению:

$$2HC(OC_5H_{11})_3 + Mg + J_2 \longrightarrow 2HCOOC_5H_{11} + 2C_5H_{11}J + (C_5H_{11}O)_2Mg,$$

считая образование соединения III маловероятным. Весьма вероятно, что в условиях проведения реакции амилат магния подвергается разложению и одним из продуктов разложения является окись магния. По предварительным данным эксперимента, эфиры ортомуравьиной кислоты до реагирования с компонентами реакционной смеси могут частично разложиться[6].

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

Экспериментальная часть

1 Реакция алюминия и брома с метиловым спиртом

В круглодонную колбу было помещено 3,07 *г* алюминия и 18,4 *мл* (двойное количество от теоретического) метилового спирта. К этой смеси из капельной воронки, по каплям, прибавлялся бром в количестве 18 *г*; содержимое колбы хорошо перемешивалось. Сначала имело место очень большое выделение тепла, почему бром прибавлялся очень медленно, затем реакция стала протекать менее бурно. После прибавления брома смесь простояла некоторое время спокойно; содержимое колбы затвердело. Перегонка производилась сначала на песчаной бане, затем на голом огне. Выделяющийся бромистый метил промывался разбавленным раствором едкого натрия и собирался в газгольдере над раствором поваренной соли. Было получено 2,8*л*, или 11,87 *г* бромистого метила, что составило 55,54% теории.

Полученный бромистый метил горел зеленоватым пламенем и образовывал бромистый водород, присутствие которого было установлено при помощи аммиака. С горячим водно-спиртовым раствором азотнокислого серебра образовал осадок бромистого серебра.

Осадок, оставшийся в реакционной колбе, был несколько раз промыт дестиллированной водой, соляной кислотой, снова водой, просушен и прокален с бисульфатом калия. Водный раствор сплава с гидроокисью аммония выделил гидроокись алюминия.

2. Реакция алюминия и брома с этиловым спиртом

К смеси, состоящей из 1,72 *г* порошка металлического алюминия и 22,36 *мл* абсолютного этилового спирта, через капельную воронку было влито 14,7 *г* брома. Прибавление брома сопровождалось саморазогреванием реакционной смеси. Выделение бромистого водорода не наблюдалось. Содержимое колбы сначала перегонялось на песчаной бане, а затем на голом огне. Дестиллят собирался под ледяной водой. Отгон сначала промывался разбавленным раствором едкого натрия, а затем водой, был просушен хлористым кальцием и перегнан. Получено 12 *г* перегона, что составляет 60% теории. Дестиллят кипел при 35° (P=678 *мм*). С азотнокислым серебром образовал бромистое серебро. Хорошо растворялся в спирте, ацетоне и других растворителях.

3. Реакция алюминия и брома с бутиловым спиртом

Опыт 1. Смесь 1,81 *г* порошка металлического алюминия и 19 *мл* нормального бутилового спирта нагревалась с обратным холодильником до точки кипения спирта. К кипящей смеси из капельной ворон-

ки в течение 45 мин. было влито 16,10 *г* брома. Как только было замечено выделение бромистого водорода, к смеси было добавлено еще 6 *мл* спирта. После прибавления всего количества брома нагревание смеси продолжалось еще 10 мин., причем колба все время взбалтывалась. Перегонка производилась сначала на песчаной бане, а затем на голом огне. Перегналось 26 *мл* сырого продукта и 2 *мл* воды. Отгон был промыт серной кислотой, разбавленным раствором едкого натрия, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан. Получилось 19,3 *г* совершенно чистого бромистого бутила с т. к. 96—97° (P=685 *мм*). Выход составил 70,44% теории, рассчитанной на взятый в реакцию бром.

Опыт 2. В круглодонную колбу было помещено 2,08 *г* алюминия и 34 *г* спирта. К этой смеси было прибавлено 17 *г* брома. После прибавления всего количества брома колба с обратным холодильником нагревалась 30 мин, после чего содержимое колбы было перегнано. Было получено 22,15 *г* бромистого бутила, что составило 76,09% выхода. Выделение бромистого водорода в этом опыте не наблюдалось.

Анализ

0,2002 *г*. вещ. 0,2738 *г* AgBr.

Найдено: % Br 58,19.

C_4H_9Br. Вычислено: % Br 58,33.

4. Реакция брома и алюминия с изоамиловым спиртом

Аналогично предыдущему опыту, к кипящей смеси, состоящей из 2,35 *г* порошка металлического алюминия и 28,7 *мл* (23,297 *г*) изоамилового спирта, из капельной воронки было прибавлено 21,16 *г* брома. В конце реакции наблюдалось выделение незначительного количества бромистого водорода, почему было добавлено еще 7 *мл* изоамилового спирта. После прибавления всего количества брома нагревание смеси продолжалось еще 5 минут. В колбе образовалось твердое пористое вещество сероватого цвета, которое было перегнано. Отогнанная темнокрасного цвета жидкость дважды была промыта 10 *мл* серной кислотой, водой, разбавленным раствором едкого натрия, снова водой, высушена хлористым кальцием и перегнана. Получилось 26,47 *г* бромистого изоамила, что составило 66,22% теории.

Анализ

0,4866 *г* вещ. 0,6042 *г* AgBr.

Найдено: % Br 52,83.

$C_5H_{11}Br$. Вычислено: % Br 52,88.

5. Реакция брома и алюминия с октиловым спиртом

Смесь 2,96 *г* порошка металлического алюминия и 51,75 *мл* (42,8 *г*) октилового спирта была помещена в круглодонную колбу, после чего через обратный холодильник, по каплям, из капельной воронки было добавлено 26,38 *г* брома. До прибавления брома смесь нагревалась на парафиновой бане до 80°. В дальнейшем температура в парафиновой бане поддерживалась в интервале 80—150°. При прибавлении брома колба все время встряхивалась, после чего содержимое колбы было перегнано на песчаной бане. В полученных 45 *мл* перегона содержалось 2,5 *мл* воды. Перегон шесть раз промывался серной кислотой, затем слабым раствором гидроокиси натрия и водой. Полученный продукт (38 *мл*) сушился хлористым кальцием и перегонялся на голом огне; было получено 37,1 *г* бромистого октила; выход составил 59,37% теории. Полученный бромистый октил имел т. к. 192° (P=680 *мм*) и был тяжелее воды.

Анализ (по Степанову)

0,4706 вещ. 0,7200 г AgBr.

Найдено: % Br 40,66.

$C_8H_{17}Br$. Вычислено: % Br 41,39.

6. Реакция иода и алюминия с изопропиловым спиртом

Прибавление к смеси 5,3 *мл* изопропилового спирта, 9,52 *г* порошка иода и 0,6738 *г* порошка металлического алюминия сопровождалось сильным саморазогреванием реакционной колбы, поэтому последная охлаждалась водой. Содержимое колбы хорошо перемешивалось и перегонялось на песчаной бане. Отгон, окрашенный в светло-желтый цвет, был собран под водой, промыт разбавленным раствором серноватистокислого натрия, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан. Было получено 7,84 *г* иодистого изопропила, выход—62,7% теории. Чистый иодистый изопропил кипел при 85° (P=685 *мм*), давал осадок иодистого серебра с раствором азотнокислого серебра. С диметиланилином образовал иодистый диметилизопропилфениламмоний с т. пл. 163°; при действии света окрашивался, практически не растворялся в воде.

7. Реакция иода и магния с изопропиловым спиртом[1]

В реакцию было взято 5,55 *г* порошка иода, 0,531 *г*. опилок металлического магния и 3,41 *мл* изопропилового спирта. Добавление спирта к смеси иода и магния сопровождалось большим выделением тепла, потому смесь охлаждалась ледяной водой. Содержимое колбы,

[1] В настоящем и предыдущем опытах принимала участие студентка Э. Багдасарян.

после хорошего перемешивания, превратилось в жидкую массу, которая через несколько минут затвердела. Полученный после перегонки иодистый изопропил был переработан и идентифицирован так же, как и в предыдущем опыте. Было получено 1,92 *г* чистого иодистого изопропила; выход составил 25,8 % теории, рассчитанной на иод, взятый в реакцию. В повторном опыте было взято 8,36 *г* иода, 0,8 *г* магния и 10,02 *мл* изопропилового спирта (двойное количество теоретического). Было получено 3,8 *г* иодистого изопропила, что составило 33,95 % теоретического выхода.

8. Реакция иода и магния с изоамиловым эфиром ортомуравьиной кислоты

Смесь, состоящая из 9,7 *г* порошка иода, 0,93 *г* опилок металлического магния и 21,1 *г* изоамилового эфира ортомуравьиной кислоты, нагревалась в круглодонной колбе с обратным холодильником на масляной бане до реагирования компонентов. После удаления бани экзотермический процесс продолжался; для более умеренного проведения процесса смесь часто охлаждалась водой. Перегонка производилась на песчаной бане. Дестиллят, собранный под водой, промывался раствором серноватистокислого натрия, водой, был просушен хлористым кальцием и перегнан. Перегонка началась при 85° и кончилась при 150°, основной массы—при 120—125°. Перегналось 22,2 *г* совершенно бесцветной, прозрачной жидкости, в котором содержалось 12,2 *г* иодистого изоамила (выход 79,7% теории). Точное количество иодистого изоамила узнавалось на основе количественного определения иода. Иодистый изоамил с диметиланилином и хинолином дал осадки с т. пл. 138° и 184°. В конце реакции, при нагревании колбы на голом огне произошло бурное разложение осадка, оставшегося в реакционной колбе. В оставшемся твердом осадке была обнаружена окись магния.

Выводы

1. Металлический алюминий и бром энергично реагируют со спиртами и образуют бромистые алкилы. В данной работе изучено образование бромистого метила, этила, бутила, изоамила и нормального октила.

2. В этих рекциях бром действует на алюминий и спирт, подобно иоду: сначала образуется бромистый алюминий, который затем реагирует со спиртами.

Реакции идут через промежуточное образование оксониевого соединения.

3. При действии изопропилового спирта на иод и алюминий или магний образуется иодистый изопропил. Изопропиловый спирт, реагируя с иодом и алюминием, дает больший выход иодистого изопропила, чем при реагировании с иодом и магнием.

4. Магний и иод, реагируя с изоамиловым эфиром ортомуравьиной кислоты, образуют иодистый изоамил, изоамиловый эфир муравьиной кислоты и амилат магния, который в условиях проведения реакции разлагается с образованием окиси магния.

5. Поскольку иодистый изоамил получается с хорошим выходом (79,7 % теоретического, оп. № 8), можно предположить. что образующийся в реакционной колбе иодистый магний реагирует с ортоэфиром своими двумя атомами иода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дангян М. Т.*, ЖОХ, XI, 4, 314;8,616 (1941 г).
2. *Mündner G.* und *Tollens B.*, A. **167**, 224 (1873).
3. *Page A. G.*—A. **22**, 199, и сл. (1884).
4. *Залькинд Ю. С.*—„О действии Mg на эфиры галоидозамещенных карб. кислот.“ (Диссертация). СПб. 1913, стр. 259
5. *Дангян М. Т.*—Известия АрмФАН'а, № 2, 31 (1941 г).
6. *Дангян М. Т.*— „ „ „ 36 „

Մ. Տ. Դանգյան

ՀԱԼՈԴՆԵՐԻ, ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ ՓՈԽՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ, ԷԹԵՐՆԵՐԻ ԵՎ ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՀԵՏ: V.

Ամփոփում

1. Ալյումինիումը և բրոմը մեծ եռանդով մտնում են ռեակցիայի մեջ ալկոհոլների հետ և գոյացնում ալկիլբրոմիդներ։ Փորձերը դրված են՝ մեթիլ-էթիլ-, բուտիլ-, իզոամիլ-, ն-օկտիլ և իզոպրոպիլ ալկոհոլների հետ։

2. Օրթոմրջնաթթվի իզոամիլէսթերի վրա յոդ և մագնեզիում ազդելիս, տեղի է ունենում բուռն ռեակցիա և ստացվում են իզոամիլյոդիդ, իզոամիլֆորմիատ և մագնեզիումի օքսիդ։

M. T. Dangyan

The interaction of haloids, aluminium and magnesium with alcohols and ethers

Summary

1. Metallic aluminium and brome react energetically with alcohols and produce alkyl bromides. The formation of methyl bromide, ethyl, butyl, isoamyl and normal octyl has been studied in this work.

2. In these reactions brome acts on aluminium and alcohol like iodine: at first aluminium bromide is formed, then it reacts with alcohols.

The reactions proceed through intermediate formation of oxonium compound.

3. Under the action of isopropyl alcohol on iodine and aluminium or magnesium, iodide of isopropyl is formed. Isopropyl alcohol re-

acting with iodine and aluminium produces higher yield of isopropyl iodide then, when it reacts with iodine and magnesium.

4. Magnesium and iodine reacting with isoamyl ether of orthoformic acid produce isoamyl iodide, isoamyl ether of formic acid and magnesium amilate; the latter decomposes during the reaction process and forms magnesium oxide.

5. Since isoamyl iodide is obtained with good yield (79,7% out of theoretical, test № 8) it may be assumed that magnesium iodide, which is formed in the retort, reacts with orthoether through its two atoms of iodine.