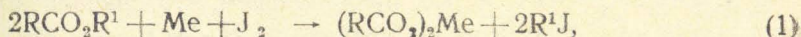


М. Т. Дангян

Реакции иода и эфиров с марганцем и цинком

В предыдущих работах были описаны процессы расщепления простых и сложных эфиров иодом и некоторыми металлами¹ (железом, магнием и алюминием). Описанные реакции протекали очень энергично, а в некоторых случаях—с хорошим выходом иодистого алкила. В настоящей работе мы установили, что расщепление сложных эфиров происходит также при действии на них иодом и марганцем или цинком. Изучено расщепление метил-, этилбензоата и амил-ацетата. Согласно экспериментальным данным, расщепление шло по следующему общему уравнению:



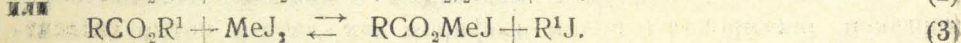
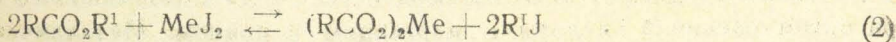
где Me—марганец или цинк.

Несмотря на то, что цинк и марганец действовали на иод и сложный эфир совершенно аналогично магнию, железу и алюминию, при всех опытах были получены невысокие проценты выхода иодистого алкила. Сравнительно хороший выход иодистого алкила получился при реакции эфиров бензойной кислоты и иода с марганцем и цинком.

Причина получения малых выходов иодистых алкилов, по нашему мнению, заключается в следующем:

1. Под действием иода и марганца или цинка сложные эфиры расщепляются только при высоких температурах, потому часть эфира отгоняется до вступления в реакцию. По предварительным данным, эфиры, имеющие низкую точку кипения, при обыкновенном давлении почти не реагируют с иодом и цинком.

2. Поскольку расщепление сложных эфиров происходит при высокой температуре, нельзя ожидать хорошего выхода иодистого алкила в тех случаях, когда образующийся иодистый алкил имеет высокую точку кипения; наряду с прямой реакцией может протекать и обратная:

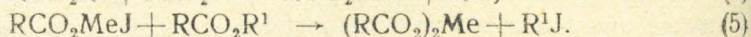
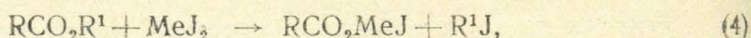


Образующийся снова эфир до реагирования частично отгоняется.

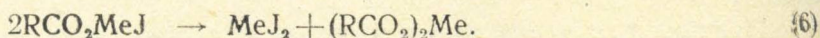
Понятно, почему выход иодистого изоамила меньше выходов иодистого метила и этила. Ранее нами было показано, что железо может реагировать с эфирами и иодом как двух- и трехвалентный элемент². Опыты с марганцем показали, что он (марганец) реагирует со сложными эфирами карбокислот как двухвалентный элемент.

При прибавлении сложного эфира на смесь иода и цинка выделяется большее количество тепла, чем при прибавлении того же эфира к смеси иода и марганца. Повидимому, саморазогревание реакционной смеси при смешивании компонентов в данных опытах не может явиться показателем легкого или трудного расщепления эфиров. Действительно, эфиры бензойной кислоты (метиловый и этиловый), при действии в одном случае на иод и марганец и в другом случае — на иод и цинк, расщеплялись с образованием иодистых алкилов почти с равными выходами. Саморазогревание реакционной смеси главным образом говорит о том, что иод и цинк в эфирной среде легче реагируют друг с другом, чем иод и марганец в той же среде. Реагирование иода и марганца в присутствии эфира требует предварительного нагревания смеси (энергия активации). Переработка осадков, оставшихся в реакционных колбах после реакции, показало, что образующиеся соли в основном имеют состав $(\text{RCO}_2)_2\text{Me}$. Образование подобного типа солей может происходить двумя путями:

1. Иодистый металл (мы предполагаем, что сначала иод и металл реагируют друг с другом по уравнению $\text{Me} + \text{J}_2 \rightarrow \text{MeJ}_2$) вступает в реакцию своими двумя атомами иода следующим образом:

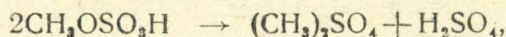


2. Две молекулы соединения, образующиеся в результате реакции (4), при высокой температуре подвергаются следующему превращению:

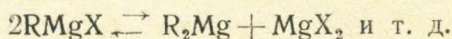


Соединение $(\text{RCO}_2)_2\text{Me}$ было получено и при тех реакциях, когда сложный эфир брался в реакцию вдвое меньшем количестве, чем требовалось по уравнению (1).

Можно привести ряд примеров по типу реакции (6), например, образование диметилсульфата из метилсульфата

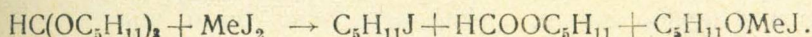


равновесие между алкилмагниевыми солями и магнийдилкилами в гриньяровских растворах



Нами исследовано также взаимодействие иода и изоамилового эфира ортомуравьиной кислоты с марганцем и цинком. Металлический марганец реагировал с иодом и эфиром как двух- и четырехвалентный элемент. В тех реакциях, при которых марганец брался в реак-

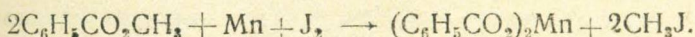
цию как четырехвалентный элемент, получался большой выход иодистого изоамила. О продуктах расщепления эфиров ортомуравьиной кислоты действием на них иодом и некоторыми металлами было подробно изложено в предыдущих работах³. Можно сказать, что иодиды двухвалентного марганца и цинка реагируют с эфиром легче одним своим атомом иода, чем с двумя:



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

Экспериментальная часть

1. Реакция иода и марганца с метиловым эфиром бензойной кислоты



В реакцию было взято 14,9 г порошка иода, 3,2 г порошка металлического марганца и 8 г метилового эфира бензойной кислоты. Добавление эфира к смеси иода и марганца сопровождалось незначительным выделением тепла. Перегонка производилась на песчаной бане. Отгон собирался под ледяной водой, промывался раствором серноватистокислого натрия, был высушен хлористым кальцием и перегнан. Получилось 5,55 г иодистого метила, выход составил 33,43% теории, рассчитанной на иод, взятый в реакцию. Иодистый метил с водным раствором азотнокислого серебра образовал иодистое серебро, с диметиланилином образовал иодистый триметилфениламмоний (т. суб. 220°).

А н а л и з

0,5822 г вещ. 0,960 г AgJ.

Найдено: % J 89,11.

CH_3J . Вычислено: % J 89,43.

Осадок, оставшийся в реакционной колбе, после отгонки иодистого метила был растворен в горячей воде и профильтрован. Оставшийся после испарения осадок промывался малым количеством дистиллированной воды, до исчезновения иода в пробной части. После промывки и сушки получилась чистая соль бензойнокислого марганца, розового цвета. Водный раствор бензойнокислого марганца с серной кислотой выделил бензойную кислоту с т. пл. 121,5°, а с разбавленным раствором едкого натра—гидроокись марганца.

А н а л и з

0,207 вещ. 0,1046 г MnSO_4 .

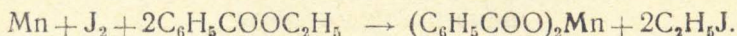
Найдено: % Mn 18,16.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{Mn}$. Вычислено: % Mn 18,5.

2. Реакция иода и цинка с метиловым эфиром бензойной кислоты

Смесь 20,53 г иода, 5,34 г порошка металлического цинка и 10 г метилового эфира бензойной кислоты была нагрета на песчаной бане. Прибавление эфира к смеси иода и цинка сопровождалось выделением тепла. Полученный иодистый метил был переработан и идентифицирован так же, как и в первом опыте. После перегонки было получено 8,7 г иодистого метила, что составило 37,99 % теории, рассчитанной на иод. Осадок, оставшийся в колбе в конце реакции, был characterized как бензойноокислая соль цинка.

3. Реакция иода и марганца с этиловым эфиром бензойной кислоты



В реакцию было взято 8,6 г иода, 1,8 г порошка металлического марганца и 9,6 мл (10,1 г) этилового эфира бензойной кислоты. Прибавление эфира сопровождалось выделением тепла. В процессе смешивания реакционная смесь постепенно становилась вязкой. Смесь нагревалась с обратным холодильником 10 мин. Перегонка производилась на песчаной бане, отгон темнокрасного цвета был собран под водой, промыт раствором серноватистокислого натрия, водой, высушен хлористым кальцием и подвергнут фракционной перегонке. Было получено 3,56 г иодистого этила, выход—33,68% теории, рассчитанной на весь иод. Иодистый этил образовал осадки с хинолином (т. пл. 159°) и диметиланилином (т. пл. 136°). С водным раствором азотнокислого серебра на холоду образовал осадок иодистого серебра.

А н а л и з

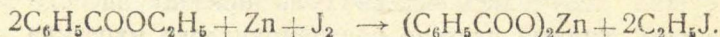
0,5560 г вещ. 1,2696 AgJ.

Найдено: % J 80,55.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Вычислено: % J 81,38.

В конце реакции в реакционной колбе остался остаток, который был переработан так же, как и в первом опыте.

4. Реакция иода и цинка с этиловым эфиром бензойной кислоты



На смесь 10,64 г иода и 2,7 г порошка цинка через обратный холодильник было налито 12,2 мл этилового эфира бензойной кислоты; прибавление последнего сопровождалось большим выделением тепла. Перегонка производилась на песчаной бане. Было получено 4,29 г иодистого этила, выход составил 32,82% от теории.

Иодистый этил был переработан и идентифицирован так же, как и в третьем опыте. Осадок, оставшийся в реакционной колбе, был

растворен в воде, частично выпарен и профильтрован. Осадок, оставшийся на фильтре, после промывки дистиллированной водой имел следующие свойства: его водный раствор с серной кислотой образовал осадок бензойной кислоты с т. пл. $121,5^{\circ}$, с разбавленным раствором едкого натрия образовал осадок окиси цинка, который растворялся в уксусной кислоте и в избытке щелочи. Дал осадок бензойнокислого серебра с азотнокислым серебром.

А н а л и з

0,2584 г вещ. 0,0674 ZnO.

Найдено: % Zn 20,93.

$(C_6H_5CO_2)_2Zn$. Вычислено: %, Zn 21,27.

5. Реакция иода и марганца с амилацетатом

В реакцию было взято 20,38 г порошка иода, 4,49 г порошка металлического марганца и 10,4 г (11,5 мл) изоамилового эфира уксусной кислоты. При прибавлении эфира к смеси иода и марганца выделялось большое количество тепла, потому смесь предварительно охлаждалась холодной водой. После длительного встряхивания колбы в ней образовалась темнокрасного цвета подвижная жидкость. Колба с обратным холодильником нагревалась на парафиновой бане около 40 мин., до затвердевания содержимого колбы. Перегонка производилась на песчаной бане; было получено 10,86 г дистиллята, в котором содержалось 4,7 г иодистого изоамила, выход 14,73% теории. Иодистый изоамил характеризовался следующим образом: отгон, собранный при 144° ($P=680$ мм), давал осадок с диметиланилином и хинолином с соответствующими т. пл. 138° и 184° . Твердый остаток в реакционной колбе после окончания реакции был переработан и характеризован как уксуснокислая соль марганца.

6. Реакция иода и цинка с амилацетатом

Прибавление 10,76 мл амилацетата к смеси 21,00 г иода и 5,48 г цинка сопровождалось большим выделением тепла, потому колба предварительно помещалась в холодную баню. Реакция в остальном протекала аналогично предыдущему опыту. Полученная после перегонки прозрачная жидкость перерабатывалась, как обычно. Было получено 4 г иодистого изоамила. Выход от теоретического 12,27%. В конце реакции в реакционной колбе остался уксуснокислый цинк.

7. Реакция изоамилового эфира ортоформиата с иодом и марганцем

Опыт 1 (с двухвалентным марганцем). Смесь 6,23 г кристаллического иода, 1,35 г порошка металлического марганца и 13,4 г изоамилового эфира ортомуравьиной кислоты помещалась в колбу

Вюрца и перегонялась на сплаве Вуда. В полученных 14 г перегона содержалось 4,27 г иодистого изоамила, выход 45,91%. Иодистый изоамил и амилформиат были обнаружены и идентифицированы так же, как и в предыдущих опытах.

Опыт 2 (с четырехвалентным марганцем). В круглодонную колбу было помещено 5,95 г иода, 0,64 г марганца и 12,05 г изоамилового эфира ортоформиата, последний прибавлялся через обратный холодильник. Прибавление изоамилового эфира ортоформиата к смеси марганца и иода сопровождалось незначительным выделением тепла. Смесь в колбе нагревалась с обратным холодильником около 20 мин. Образование твердого осадка в колбе не наблюдалось. Перегонка производилась на сплаве Вуда. В конце перегонки температура сплава поднялась до 250°. Образовалась совершенно прозрачная, бесцветная жидкость в количестве 13,9 г, в котором содержалось 7,5 г иодистого изоамила. Выход составил 81,6% теории.

8. Реакция изоамилового эфира ортомуравьиной кислоты с иодом и цинком

Аналогичным образом в реакцию были взяты изоамиловый эфир ортоформиата, иод и металлический цинк в количествах: 5,96 г иода, 1,53 г цинка и 12,86 г изоамилового эфира ортоформиата. Прибавление эфира через обратный холодильник сопровождалось большим выделением тепла. Внутри колбы образовалась очень неподвижная жидкость темнокрасного цвета. Перегонка производилась на сплаве Вуда. Получилось 11,75 г совершенно прозрачной, бесцветной жидкости, в которой содержалось 4,9 г иодистого изоамила. Выход 53,26% теории. Остаток в реакционной колбе был переработан; в нем была обнаружена окись цинка.

В ы в о д ы

1. При действии на смесь иода и металлического марганца или цинка сложными эфирами происходило расщепление, продуктами которого являлись: иодистый алкил и нейтральная соль органической кислоты. Были изучены процессы расщепления амилацетата, метил- и этилбензоата.

2. При реагировании иода и марганца или цинка с эфирами бензойной кислоты (метилowym и этиловым) были получены иодистые алкилы (иодистый метил и этил) с сравнительно большими выходами, чем при реагировании этих металлов и иода с амилацетатом; но в общем иодистые алкилы получались с малыми выходами.

3. При расщеплении иод и марганец были взяты в соотношении: одна г/мол иода на один г/атом марганца.

4. Добавление амилацетата к смеси иода и марганца или цинка сопровождалось большим выделением тепла, чем при добавлении эфира бензойной кислоты.

5. Реакция цинка или марганца со сложными эфирами и иодом аналогична реакции железа, алюминия или магния с теми же веществами.

6. Изучено также взаимодействие изоамилового эфира ортомуравьиной кислоты с иодом и марганцем или цинком. Процессы расщепления изоамилового эфира ортоформината под действием иода и металлического марганца или цинка происходят так же, как и процесс расщепления этилового эфира ортомуравьиной кислоты под действием иода и тех же металлов (цинк или марганец).

7. Металлический марганец был взят в реакцию как двух- и четырехвалентный металл. При взятии четырехвалентного марганца получился большой выход иодистого изоамила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дангян, М. Т.—Тр. Ереванского гос. унив., XII, 131, (1940), ЖОХ, X, 1670 (1940); ЖОХ, XI, 314 (1941).
2. Дангян, М. Т.—Известия АрмФАН СССР, № 3—4 (8—9), стр. 87. 1941.
3. Дангян, М. Т.—Известия АрмФАН СССР, № 2 (7), 31. 1941.

Армянский филиал Академии наук СССР
Химический институт

Մ. Տ. Դանգյան

ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՌԵԱԿՏԻՎՆԵՐԸ ՅՈՂԻ, ՄԱՆԳԱՆԻ ԵՎ ՑԻՆԿԻ ՀԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Կարբոթթուների էսթերների վրա յոդ և մանգան կամ ցինկ ազդելիս՝ ստացվում են ալկիլ-յոդիդներ և կարբոթթուների աղեր:

Փորձերը դրված են ամիլացետատի, մեթիլ-և էթիլ-բենզոատների հետ:

M. T. Dangyan

The reactions of iodine and ethers with manganese and zinc

S u m m a r y

1. Under the action of compound ethers on the mixture of iodine and metallic manganese, splitting takes place resulting in the following products: alkyl iodide and neutral salt of organic acid. The splitting processes of amylacetate, methyl and ethyl benzoate have been studied.

2. When iodine and manganese or zinc reacted with ethers of benzoic acid (methyl and ethyl), they produced alkyl iodides (iodide of methyl and ethyl) which gave off comparative better yields than when these metals and iodine were reacting with amylacetate; the yields of alkyl iodides, however, were generally poor.

3. During the splitting process the iodine and manganese were taken in the following proportion: one gram-molecule of iodine to one gram-atom of manganese.

4. The addition of amylacetate to the mixture of iodine and manganese or zinc resulted in more intensive evolution of heat than in the case of adding ether of benzoic acid.

5. The reaction of zinc or manganese with compound ethers and iodine is analogous to that of iron, aluminium or magnesium with the same substances.

6. The interaction of isoamyl ether of orthoformic acid with iodine and manganese or zinc has also been studied. The splitting processes of isoamyl ether of orthoformate, under the action of iodine and metallic manganese or zinc, proceed in the same manner as those the splitting process of ethyl ether of orthoformic acid under the action of iodine and the same metals (zinc or manganese).

7. Metallic manganese entered into the reaction as divalent and tetravalent metal. The tetravalent manganese gave off a high yield of isoamyl iodide.