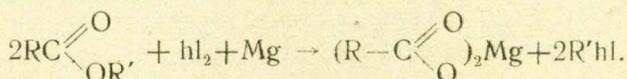


М. Т. Дангян и С. А. Т-Даниелян

Действие брома на эфиры азотистой кислоты

В предыдущих наших работах¹ было показано, что сложные эфиры карбоновых кислот под действием галоида и металлического магния расщепляются на галоидные алкилы и магниевые соли карбоновых кислот:



Желательно было узнать, могут ли подобным же образом расщепляться эфиры азотистой кислоты? Опыты показали, что эфиры азотистой кислоты (этиловый, бутиловый и изоамиловый) относятся к бром и магнию совершенно иначе: бром реагирует с эфирами, а металлический магний остается без изменения. Поскольку продукты реакции состояли из нескольких фракций, то можно сказать, что взаимодействие между бромом и азотистокислыми эфирами протекает гораздо сложнее, чем взаимодействие между галоидом, магнием и сложными эфирами карбоновых кислот. Прибавление брома к эфирам сопровождается сначала интенсивным выделением окиси азота вместе с парами брома, а затем, после прибавления всего количества брома, выделением двуокиси азота и бромистого водорода. В продуктах, полученных взаимодействием брома с эфирами, были выделены в чистом состоянии и охарактеризованы в основном бромистые алкилы и сложные эфиры. Образование этих веществ происходит, вероятно, следующим образом: часть брома, реагируя с азотистокислыми эфирами, образует сложные эфиры карбоновых кислот (уксуснокислый этил, нормальный маслянокислый бутил и изовалериановокислый амил), другая же часть брома реагирует с только что образовавшимся эфиром, давая разные продукты взаимодействия. Что бром, реагируя со сложными эфирами карбоновых кислот, может образовать разные вещества, видно из нижеследующих двух примеров: а) при нагревании одного моля брома с одним молем этилового эфира уксусной кислоты до 150° образуются: бромистый водород, бромистый этил и монобром-уксусная кислота²; б) при нагревании двух молей брома с одним молем уксуснокислого этила до 160° по-

лучаются следующие продукты: бромистый этил, трибромэтиловый эфир дибромуксусной кислоты и дибромуксусная кислота³.

Экспериментальная часть

Реакция брома с этилнитритом

В колбу, снабженную хорошо действующим обратным холодильником, содержащую 30 г этилнитрита и находящуюся в охлаждающей смеси, было прибавлено 21 г брома. Затем колба нагревалась на парафиновой бане приблизительно 20 минут. Температура бани не превышала 67°. При нагревании выделялись газы: бромистый водород и окись азота. После прекращения выделения газов содержимое колбы было подвергнуто перегонке. Отгон промывался водой, раствором едкого натрия, снова водой, высушивался хлористым кальцием и фракционировался. Фракция, собранная при 45°, представляла собой этиловый эфир уксусной кислоты, была легче воды, с азотнокислым серебром образовала осадок уксуснокислого серебра, омылялась раствором едкого калия и давала уксуснокислый калий. Последний под действием серной кислоты выделял уксусную кислоту. Фракция, собранная до 40°, была тяжелее воды и характеризовалась как бромистый этил.

Реакция брома с бутилнитритом

В колбу, содержащую 122,5 г бутилнитрита и снабженную обратным холодильником, при непрерывном нагревании, прибавлялся бром (95 г). После прибавления всего количества брома смесь нагревалась в течение 30 минут на парафиновой бане, при температуре 130—160°. Содержимое колбы было подвергнуто перегонке. Отгон, промытый раствором едкого натрия, водой и высушенный, был снова подвергнут перегонке. Фракция, собранная при 95—96°, была охарактеризована как нормальный бромистый бутил с уд. в. 1,279.

Анализ

0,1650 г вещ.; 0,1000 г H₂O; 0,2116 г CO₂.

Найдено: % Н 6,74; % С 34,96.

C₄H₉Br. Вычислено: % Н 6,57; % С 35,05.

Фракция, собранная при 159—160°, характеризовалась как бутиловый эфир масляной кислоты.

Реакция брома с амилнитритом

К 125 г амилнитрита, помещенным в колбу с обратным холодильником, медленно прибавлялся бром в количестве 47 г, при не-

прерывном нагревании на парафиновой бане. При нагревании смеси сначала выделялась окись, а в конце и двуокись азота. После прибавления всего количества брома смесь сначала нагревалась на парафиновой бане, а затем на голом огне. После перегонки отгон был промыт раствором едкого натрия, серной кислотой, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан с дефлегматором. Были собраны фракции : 1) до 107°, 2) 107—120°, 3) 120—125°, 4) 125—126°, 5) 126—127°, 6) 127—132°, 7) 132—181° и 8) 181—182°.

Фракция, собранная при 115—116°, представляла собой бромистый изоамил с уд. в. 1,208 (22°).

Анализ

0,1950 г вещ.; 0,2822 г CO₂; 0,1330 г H₂O.

Найдено: % С 39,46; % Н 7,57.

C₅H₁₁Br. Вычислено: % С 39,73; % Н 7,24.

Фракция, собранная при 125—126°, была охарактеризована как изоамиловый спирт: с уксусной кислотой образовала изоамиловый эфир уксусной кислоты.

Уд. в. фракции 181—182° был равен 0,8836 (0°). Эта фракция характеризовалась как изоамиловый эфир изовалериановой кислоты.

Анализ

0,2392 г; 0,1914 г вещ. 0,6130 г; 0,4843 г CO₂.

0,2540 г; 0,2028 г H₂O.

Найдено: % С 69,91; 69,00.

% Н 11,79; 11,77.

C₄H₉CO₂C₅H₁₁. Вычислено: % С 69,24; % Н 11,62.

Выводы

1. Сложные эфиры азотистой кислоты реагируют с бромом и магнием совершенно иначе, чем эфиры карбоновых кислот: под действием брома и магния эфиры карбоновых кислот расщепляются на бромистые алкилы и магниевые соли карбоновых кислот, эфиры же азотистой кислоты реагируют не со смесью магния и брома, а только с бромом (магний остается без изменения), образуя бромистые алкилы, сложные эфиры и др. вещества.

2. Взаимодействие между бромом и эфирами азотистой кислоты сложное; полученные продукты состоят из смеси нескольких веществ. В данной работе подробно были исследованы только бромистые алкилы и сложные эфиры, полученные от взаимодействия брома с эфирами азотистой кислоты.

3. Исследовано действие брома на азотистокислый этил, нормальный бутил и изоамил.

Армянский филиал Академии наук СССР
Химический институт

ЛИТЕРАТУРА

1. Дангян, М. Т. ЖОХ, XI, 4, 314 (1941); Известия АрмФАН'а, № 2 (7), 31 (1941); ЖОХ, XI, 8, 616 (1941).
2. Crafts, с. г. 56, 708; Epstein, с. г. 124, 689.
3. Carius, В. 3336; Steiner, В. 7, 506; Urech, В. 13, 1690.