

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Г. Мхитарян и М. А. Никогосян

Синтез моно, ди и три-(β-хлорэтил)-ортоформиатов

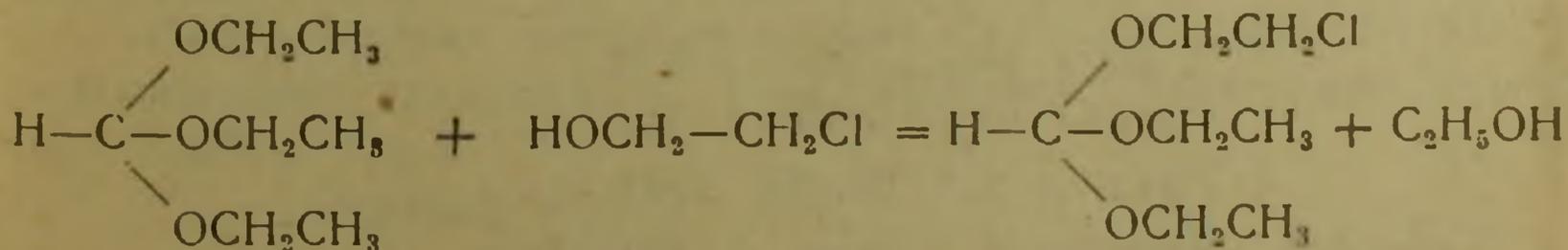
(Представлено Г. Х. Бунятяном 29 XI 1949)

Для выполнения одной намеченной нами научно-исследовательской работы нам понадобился, в качестве исходного вещества, три-(β-хлорэтил)-ортоформиат. Однако, нам не только не удалось найти в литературе легкий и дешевый способ его получения, но и оказалось, что вообще он не был синтезирован. Поэтому мы решили избрать способ, который был применен нами еще несколько лет тому назад для получения высокоалкильных ортоформиатов, ⁽¹⁾ тем более, что этот способ был весьма простой и давал хорошие выходы.

Суть этого способа заключалась в том, что ортомуравьиный этиловый эфир в присутствии р-толуолсульфокислоты, как катализатора, под действием одноатомных гидроциклических спиртов легко заменял свои этоксильные группы высокими алкоксильными группами и получались высокоалкильные эфиры ортомуравьиной кислоты.

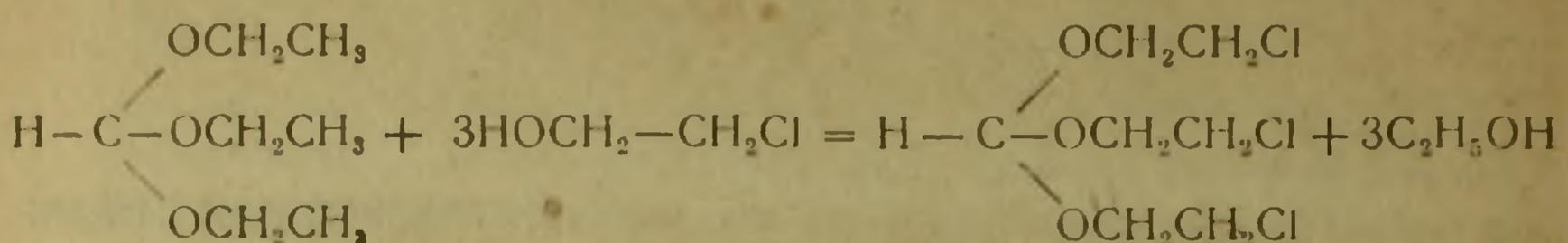
В дальнейших ^(2,3) работах было установлено, что эта реакция так же хорошо протекает как между ортомуравьиным эфиром и этиленгликолем, так и с ортомуравьиным эфиром и пентаэритритом.

Имея эти данные, мы в начальных наших опытах в реакцию брали ортомуравьиный эфир и этиленхлоргидрин в эквимолярных количествах, употребляя как катализатор—р-толуолсульфокислоту. При этом было получено как основное вещество моно-(β-хлорэтил)-диэтил ортоформиат по следующей реакции:



С увеличением количества этиленхлоргидрина нам удалось получить в виде основных фракций как ди-(β-хлорэтил)-этилортоформиат, так и три-(β-хлорэтил)-ортоформиат. При этом в опытах из рас-

чета на один грамм-мол ортоэфира три грамм-мол этиленхлоргидрина выход три-(β-хлорэтил)-ортоформиата доходил до 75 %.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. *Получение моно-(β-хлорэтил)-диэтил-ортоформиата.* Было взято в реакцию 8 г свежее-продестиллированного этиленхлоргидрина (0,1 г-мол) и 14,8 г ортомуравьиного этилового эфира (0,1 г-мол), затем к смеси было прибавлено 0,05 г р-толуолсульфокислоты, как катализатора.

Смесь нагревали с обратным холодильником один час, после чего охлаждали, обратный холодильник заменяли прямым, и на масляной бане под обыкновенным давлением отгоняли образовавшийся этиловый спирт. Было получено 4,4 г этилового спирта (т. кип. 74—76°), что составляет 95,6% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка продолжалась под уменьшенным давлением, причем были отделены следующие фракции:

I фракция	46— 55°	при 8—10 мм	0,9 г
II	" 56— 75°	" 8 мм	2,2 г
III	" 76— 95°	" 8 мм	7,9 г
IV	" 96—120°	" 8 мм	4,5 г

Третья и четвертая фракции были смешаны и после повторной перегонки в вакууме была собрана одна основная фракция 83—85° при 5 мм Hg в количестве 10,8 г. По данным анализа на хлор по Кариусу, эта фракция оказалась моно-(β-хлорэтил)-диэтилортоформиатом.

Бесцветная жидкость с приятным запахом, частично напоминающим запах ортомуравьиного этилового эфира. Хорошо растворяется в эфире, бензоле, ацетоне, этиловом спирту, не растворяется в воде и обладает следующими свойствами:

$d_{15}^{15} = 1.0606$	$n_D^{15} 1,4312$
Найдено MR_D	44,53
$C_7H_{15}O_2Cl$	Вычислено MR_D 44,32
0,1200 г вещ.:	0,0974 г AgCl
0,1124 г вещ.:	0,0906 г AgCl
Найдено % Cl	20,088, 19,94
$C_7H_{15}O_3Cl$	Вычислено % Cl 19,43

Получение ди-(β-хлорэтил)-этилортоформиата. Было взято в реакцию 16 г свежее-перегнанного этиленхлоргидрина (0,2 г-мол) и 14,8 г ортомуравьиного этилового эфира (0,1 г-мол), затем к смеси было прибавлено 0,05 г р-толуолсульфокислоты, как катализатора.

Смесь нагревали с обратным холодильником один час, после чего охлаждали обратный холодильник, заменяли прямым и на водяной бане перегоняли образовавшийся этиловый спирт.

Было получено 9,1 г этилового спирта (т. кип. 74—78°), что составляет 98,9% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка совершалась под уменьшенным давлением, причем были собраны следующие три фракции при 8 мм Hg:

I фракция	85—95°	3,2 г
II "	120—127°	6,5 г
III "	136—156°	5,1 г.

Вторая и третья фракции были подвергнуты повторной дестилляции и выделены две фракции. Первая фракция 116—118° при 5 мм в количестве 8,6 г и вторая фракция 146—148° при 5 мм 2,1 г.

Фракция с т. кип. 116—118° оказалась по данным анализа на хлор по Кариусу ди-(β-хлорэтил)-этилортоформиатом. Третья-же фракция — три-(β-хлорэтил)-ортоформиатом.

Ди-(β-хлорэтил)-этилортоформиат — бесцветная жидкость, хорошо растворяется в эфире, бензоле, ацетоне, этиловом спирту, в воде не растворяется и обладает следующими свойствами:

$$d_{15}^{15} 1,2012; \quad n_D^{15} 1,4585$$

$$\text{Найдено } MR_D 49,33$$

$$C_7H_{14}O_3Cl_2 \text{ Вычислено } MR_D 49,14$$

$$0,1450 \text{ г вещ.: } 0,1904 \text{ г AgCl}$$

$$0,1244 \text{ г вещ.: } 0,1640 \text{ г AgCl}$$

$$\text{Найдено } \% \text{ Cl } 32,50, 32,62$$

$$C_7H_{14}O_3Cl_2 \text{ Вычислено } \% \text{ Cl } 32,68$$

Получение три-(β-хлорэтил)-ортоформиата. Было взято в реакцию 24 г этиленхлоргидрина (0,3 г-мол), 14,8 ортомуравьиного этилового эфира (0,1 г-мол) и 0,05 г р-толуолсульфоокислоты, как катализатора.

Смесь кипятили с обратным холодильником один час, после чего на масляной бане под обыкновенным давлением отгоняли образовавшийся этиловый спирт. Было получено 12,9 г этилового спирта, что составляет 93,5% от теории.

После отгонки этилового спирта перегонка продолжалась под уменьшенным давлением, и были выделены следующие фракции при 5 мм:

$$\text{I фракция } 40—47° \quad 2,8 \text{ г}$$

$$\text{II } \quad \quad \quad 146—148° \quad 18,9 \text{ г.}$$

Фракция с т. кип. 146—148° при 5 мм по данным анализа на хлор по Кариусу оказалась три-(β-хлорэтил)-ортоформиатом. Выход три-(β-хлорэтил)-ортоформиата 74,79%.

Три-(β-хлорэтил)-ортоформиат—бесцветная маслообразная жидкость, хорошо растворяется в эфире, бензоле, ацетоне, этиловом спирту, не растворяется в воде и обладает следующими константами:

$$d_{15}^{15} 1,3189 \quad n_D^{15} 1,4808$$

Найдено MR_D 54,19

$C_7H_{13}O_3Cl_3$ Вычислено MR_D 54,05

0,1222 г вещ.: 0,2084 г AgCl

0,1040 г вещ.: 0,1776 г AgCl

Найдено % Cl 42,23, 42,26

$C_7H_{13}O_3Cl_3$ Вычислено % Cl 42,35

Некоторые константы моно, ди и три-(β-хлорэтил)-ортоформиатов

Название	Мол. вес.	Т. кип.	Уд. вес	Показатель преломлен.	MR_D Найдено	MR_D Вычислено
Моно-(β-хлорэтил)-диэтил ортоформиат	182,45	83—86° при 5 мм	d_{15}^{15} 1.060	n_D^{15} 1.4312	44,53	44,32
Ди-(β-хлорэтил)-этил ортоформиат	216,90	116—118° при 5 мм	d_{15}^{15} 1.2012	n_D^{15} 1.4585	49,31	49,14
Три-(β-хлорэтил)-ортоформиат	251,35	146—148° при 5 мм	d_{15}^{15} 1.3189	n_D^{15} 1.4808	54,19	54,05

Выводы: 1. Установлено, что ортомуравьиный этиловый эфир в присутствии катализатора — p-толуолсульфокислоты входит в реакцию с этиленхлоргидрином и получают моно-, ди- и тризамещенные продукты.

2. Впервые получены моно-(β-хлорэтил)-диэтил-, ди-(β-хлорэтил)-этил- и три-(β-хлорэтил)-ортоформиаты.

Кафедра биохимии
Ереванского Медицинского института
Ереван, 1949, сентябрь.

Վ. Գ. ՄԽԻԹԱՐՅԱՆ ԵՎ Մ. Ա. ՆԻԿՈՂՈՍՅԱՆ

Ծանոթ, զի եվ α -ի-(β-բլորէթիլ)-օրթօֆօրմիաթեթերի օրթօբեզը

Նախատեսված գիտա-հետազոտական աշխատանքն սկսելու համար, մեզ անհրաժեշտ եղավ, որպես ելանյութ, ունենալ տրի-(β-բլորէթիլ)-օրթօֆօրմիատը Սակայն, համապա-

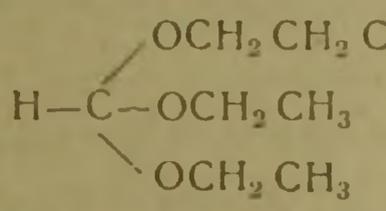
տասխան գրականութունն որոնելու ընթացքում մեզ չհաջողվեց գտնել ոչ միայն նրա ստացման հեշտ և էժան հղանակ, այլև նա չէր սինթեզված, ուստի մենք ստիպված եղանք օգտվել մի հղանակից, որը մենք մշակել էինք դեռևս սրանից մի քանի տարի առաջ՝ բարձր կարգի ալիլի և արիլ օրթոֆորմիատներ սինթեզելու համար, մանավանդ որ այդ հղանակը շափազանց հեշտ էր և սալիս էր բավական լավ ելք:

Այդ բարձր կարգի օրթոֆորմիատներին ստացման մեր մշակած եղանակի էությունն այն էր, որ օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի էթօքսիլ խմբերը պարա-տոլուոլսուլֆոթթվի, որպես կատալիզատորի ներկայությամբ, մեկ ատոմանի բարձր կարգի ալկոհոլները ազդեցությամբ տակ հեշտությամբ փոխարինվում էին բարձր ալկօքսիլ խմբերով և ստացվում էին օրթոմրջնաթթվի բարձր ալիլի էսթերները:

Հետագա աշխատանքներով (2,3) մենք ցույց տվինք, որ այդ ոեակցիան լավ է ընթանում նաև երկատոմանի ալկոհոլ էթիլենգլիկոլի և օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի, ինչպես նաև օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի և պենտաէրիտրիտի միջև:

Այս սովյալներն ունենալով ձեռքի տակ, մենք մեր սկզբնական փորձերում որպես կատալիզատոր օգտագործելով պարա-տոլուոլսուլֆոթթուն, օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի և էթիլեն քլորհիդրիների էթիլմոյար խառնուրդի հետ որպես հիմնական ֆրակցիա ստացանք մոնո (β-բլոր էթիլ)-դիէթիլ օրթոֆորմիատ: Հետագա փորձերում ավելացնելով էթիլենքլորհիդրիների քանակը, մեզ հաջողվեց ստանալ, որպես հիմնական ֆրակցիաներ, ինչպես դի (β-բլոր էթիլ) էթիլ, այնպես էլ տրի (β-բլոր էթիլ)-օրթոֆորմիատներ: Ընդ որում մեկ գրամ-մոլ օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի և երեք գրամ-մոլ էթիլենքլորհիդրիների դեպքում տրի (β-բլոր էթիլ)-օրթոֆորմիատի օլբր հասնում էր մինչև 75%:

ԷՖՍՊԵՐԻՄԵՆՏԱԼ ՄԱՍ: Մոնո-(β-բլոր էթիլ)-դիէթիլ-օրթոֆորմիատի ստացումը:



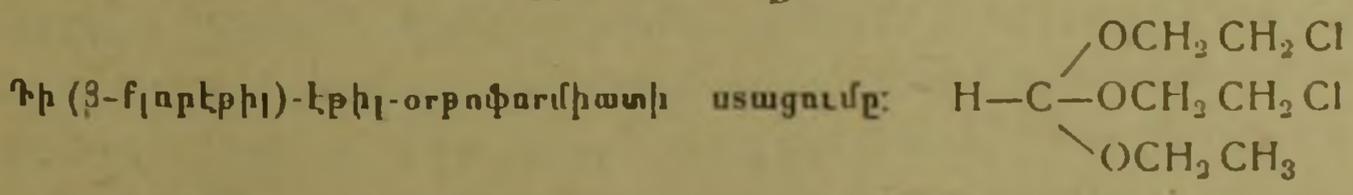
8 գ էթիլենքլորհիդրի (0,1 մոլ.) և 14,8 գ օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի (0,1 գ) խառնուրդին ավելացվում է 0,05 գ պարա-տոլուոլսուլֆոթթուն որպես կատալիզատոր և խառնուրդը ջրային բաղնիքի վրա հետադարձ ցրտարանով մեկ ժամ տաքացվելուց հետո սառեցվում է ջրմուղի ջրի տակ և առաջացած էթիլ-ալկոհոլը թորվում յուղային բաղնիքի վրա. ստացվում է 4,4 գ էթիլալկոհոլ (74—76°), որը կազմում է տեսականի 95,6%: Առաջացած էթիլալկոհոլը անջատելուց հետո թորումը շարունակվում է վակուումի տակ հավաքելով 5 մմ Hg ճնշմամբ և 83—85°-ում 10,8 գ մոնո (β-բլոր էթիլ) դիէթիլ օրթոֆորմիատ:

Մոնո (β-բլոր էթիլ)-դիէթիլ օրթոֆորմիատը անգույն, դուրեկան հոտով հեղուկ է, լավ լուծվում է էթերի, բենզոլի, ացետոնի ու էթիլալկոհոլի մեջ և չի լուծվում ջրում. նրա կոնստանտներն են՝

$$d_{15}^{15} = 1.0606 \quad n_D^{15} = 1,4312$$

դտնված է $MR_D = 44,53$

$C_7H_{15}O_3Cl$ հաշված է $MR_D = 44,32$



16 գ վերաթորված էթիլենքլորհիդրի (0,2 մոլ.) և 14,8 գ օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի (0,1 մոլ.) խառնուրդին ավելացվում է 0,05 գ պարա-տոլուոլսուլֆոթթուն և խառնուրդը ջրային բաղնիքի վրա տաքացվում հետադարձ ցրտարանով մեկ ժամ. դրանից հետո կոլբայի պարունակությունն արագությամբ սառեցվում է ջրմուղի ջրի տակ և առաջացած էթիլալկոհոլը թորվում յուղային բաղնիքի վրա: Ստացվում է 9,1 գ էթիլալկոհոլ (74—76°), որը կազմում է տեսականի 98,9%:

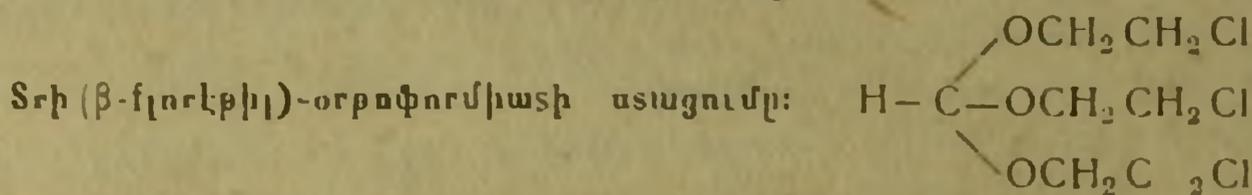
Առաջացած էթիլալկոհոլը անջատելուց հետո թորումը շարունակվում է ցածր ճնշմամբ, հավաքելով 5 մմ Hg ճնշման տակ և 116—118°-ում 8,6 գ դի (β-բլոր էթիլ)-էթիլ-

օրթոֆորմիատ: Դի (β-բլորէթիլ)-էթիլ օրթոֆորմիատն անդույն հեղուկ է, լավ լուծվում է էթերի, բենզոլի, ացետոնի մեջ և չի լուծվում ջրում. նրա կոնստանտներն են՝

$$d_{15}^{15} \quad 1.2012 \quad n_D^{15} \quad 1,4585$$

$$\text{դանված է } MR_D \quad 49,33$$

$$C_7H_{13}O_3Cl_2 \text{ հաշված է } MR_D \quad 49,14$$



24 գ էթիլհեքսբլորէթիլինի (0,3 մոլ.) և 14,8 գ օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերի (0,1 մոլ.) խառնուրդին ավելացվում է 0,05 գ պարա-տոլուոլսուլֆոթթու որպես կատալիզատոր և խառնուրդը տաքացվում ջրային բաղնիքի վրա հետադարձ ցրտարանով մեկ ժամ, դրանից հետո կոլբայի պարունակութունն արագությամբ ստեղծվում է ջրմուղի ջրի տակ. և առաջացած էթիլալկոհոլը թորվում յուղային բաղնիքի վրա: Ստացվում է 12,9 գ էթիլ-ալկոհոլ (74—76°), որը կազմում է տեսականի 93,5%: էթիլալկոհոլը անջատելուց հետո թորումը շարունակվում է ցածր ճնշմամբ, հավաքելով 5 մմ Hg ճնշման տակ և 146—148° 18,9 գ տրի (β-բլորէթիլ) օրթոֆորմիատ. ելքը տրի (β-բլորէթիլ) օրթոֆորմիատի = 74,79%:

Տրի (β-բլորէթիլ) օրթոֆորմիատն անդույն, թանձր հեղուկ է, լավ լուծվում է էթերի, բենզոլի, ացետոնի, էթիլ-ալկոհոլի մեջ և չի լուծվում ջրում. նրա կոնստանտներն են՝

$$d_{15}^{15} \quad 1,3189 \quad n_D^{15} \quad 1,4808$$

$$\text{դանված է } MR_D \quad 54,19$$

$$C_7H_{13}O_3Cl_3 \text{ հաշված է } MR_D \quad 54,05$$

Եզրակացուրյուն. — 1. Օրթոմրջնաթթվի էթիլ էսթերը պարա-տոլուոլսուլֆոթթվի, որպես կատալիզատորի, ներկայությամբ սեպտիայի մեջ է մտնում էթիլհեքսբլորէթիլինի հետ, և ստացվում են մոնո, դի և տրի-տեղակայված պրոդուկտներ:

2. Առաջին անգամ ստացված են մոնո (β-բլոր)-դիէթիլ, դի (β-բլորէթիլ)-էթիլ և տրի (β-բլոր-էթիլ)-օրթոֆորմիատներ և որոշված են նրանց կոնստանտները:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1. В. Г. Мхитарян. ЖОХ, 8, 1361, 1938. 2. В. Г. Мхитарян. Хим. сборн. Арм. ФАН СССР. вып. 1, 64, 1938. 3. В. Г. Мхитарян. ЖОХ, 10, 667, 1940.