

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. Исагулянц, действ. чл. АН Армянской ССР, и И. С. Максимова

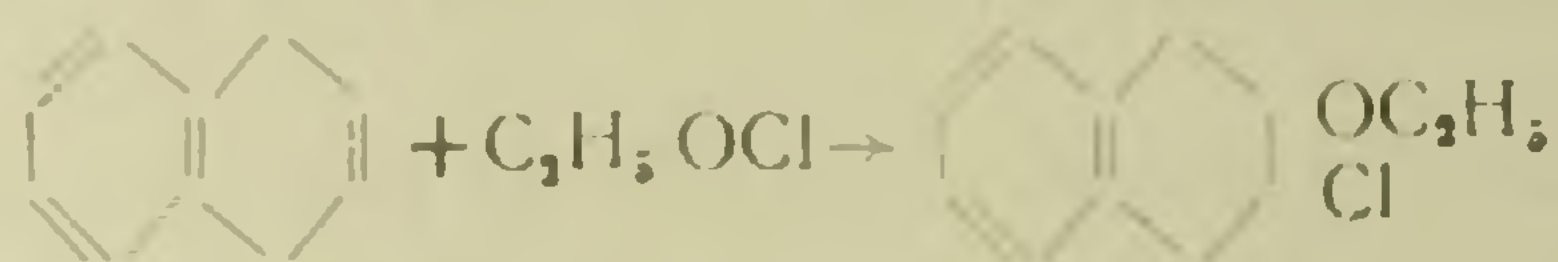
Синтез некоторых β -галондоэфиров из олефинов

(Представлено 2 XII 1954)

Галондоэфиры представляют собою интересный класс органических соединений, обладающих различными физико-химическими свойствами, в зависимости от положения галоида в молекуле галондоэфира по отношению к алкоксильной группе. Различают три типа галондоэфиров: α -галондоэфиры $RCHClOR$, β -галондоэфиры $RCHCl-CH_2OR$ и γ -галондоэфиры $ClCH_2CH_2CH_2OR$. Из указанных типов галондоэфиров наименее изученными являются β -галондоэфиры, что объясняется, главным образом, сложностью методов их синтеза. Из известных методов синтеза β -галондоэфиров можно отметить следующие: получение β -галондоэфиров действием пятихлористого фосфора на моноэфиры гликолей (¹), действием цинкорганических соединений на α - β -дихлорэтиловый эфир, в результате чего замещается на алкоксильную группу только первичный хлор с образованием β -хлорэфиров изостроения (²), действием диметил и диэтилсульфата на этиленхлоргидрин, в результате чего были получены β -хлорметокси и β -хлорэтоксиган (³). Этим же способом были синтезированы β -хлорэфиры из пропиленхлоргидрина (⁴). Действием хлористого сульфурла и бромистого сульфурла на моноэфиры этиленгликоля (⁵).

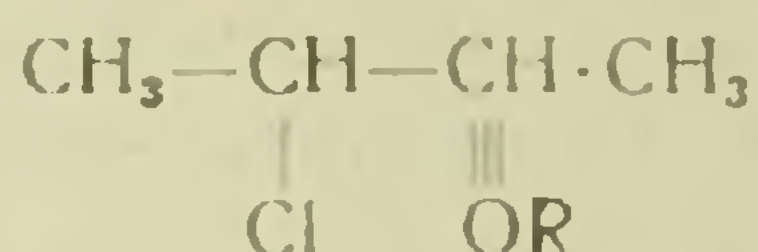
Для получения β -хлорэфиров непосредственно из олефинов предложен метод, основанный на действии галоидаминов. Действием бром-ацетамида на смесь олефина и спирта получены соответствующие β -бромэфиры (⁶). Эта реакция подробно изучена Алексеевым (⁷) для получения β -хлорэфиров. В качестве источников хлора применялись хлорацетамид и дихлормочевина. Недостаток метода заключается в том, что с хлорацетамидом реакция протекает очень медленно, а с дихлормочевинной образуется ряд побочных продуктов, затрудняющих выделение целевого продукта. В качестве хлоралкоксилирующего средства с успехом можно применить дихлорамида бензолсульфокислоты (^{8, 9}). Хлорамидный метод был применен А. А. Петровым для синтеза эфиров хлоргидрина дивинила, Д. М. Алпатовым (¹⁰) для хлоралкоксилирования ацетиленовых углеводородов, В. А. Складовым (¹¹) для получения β -хлорэфиров из этилена и пропилена.

Рассмотренные методы получения β -хлорэфиров громоздки и требуют применения не всегда легко доступных реагентов, а главное имеют лишь препаративное значение. Рассматривая синтез β -хлорэфиров, как один из методов рациональной переработки в первую очередь олефиновых углеводородов, является весьма заманчивым применение прямого метода синтеза взаимодействием олефинов с эфирами хлорноватистой кислоты. Первые попытки к изучению этой реакции были сделаны Гольдшмидтом (¹²), на примере присоединения этилгипохлорита к дигидронафталину



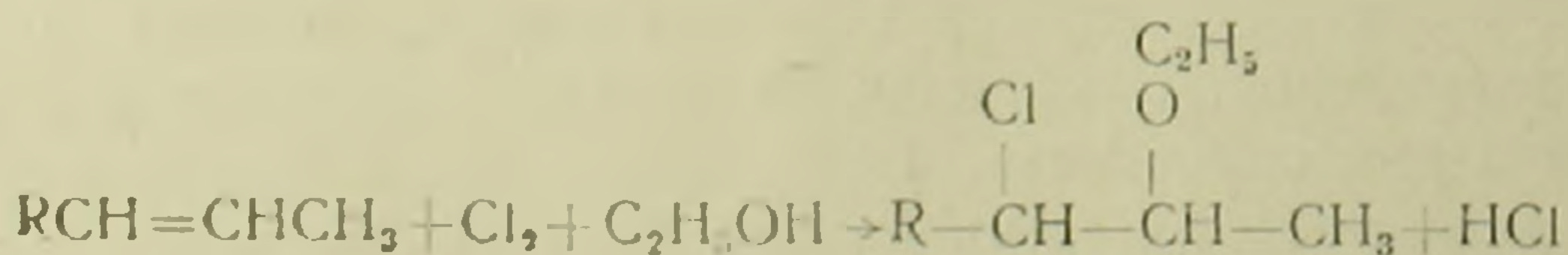
Джексон (¹³) изучил эту реакцию на примере присоединения метилгипохлорита к бензилиденацетону, коричной кислоте и стильбен, причем вместо свободного алкилгипохлорита применялся алкилгипохлорит в момент его образования.

Лихошерстовым и Алексеевым (¹⁴) была изучена реакция хлоралкоксилирования псевдобутилена и были синтезированы следующие β -галондоэфиры:



где $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$

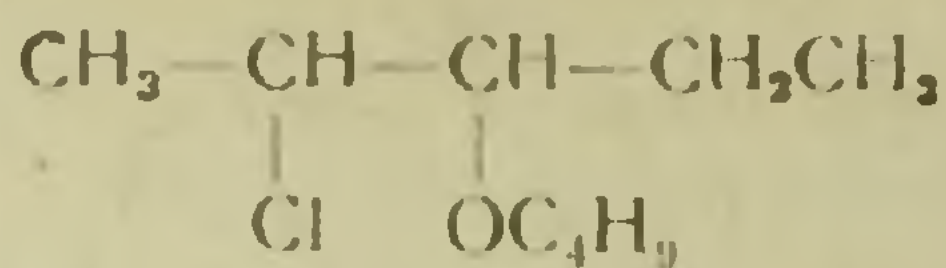
Реакция иодалкоксилирования псевдобутилена изучалась А. А. Петровым (¹⁵), который синтезировал несколько эфиров и установил их свойства, показав, что иодалкоксины (алкилгипоидиты) еще менее устойчивые соединения, чем алкилгипохлориты. Значительный интерес представляет возможность хлоралкоксилирования олефинов действием хлора на смесь соответствующего спирта с олефином, т. е. метод получения хлорэфиров хлоралкоксилированием олефинов алкилгипохлоритами в момент их образования, по схеме:



Для нейтрализации выделяющейся по реакции кислоты (хлористого водорода) реакцию следует вести в присутствии щелочи. Лихошерстов (¹⁶), применяя этот метод, синтезировал ряд эфиров из псевдобутилена. Одним из нас (¹⁷) по тому же методу были получены некоторые эфиры с использованием для этой цели газообразных олефинов крекинга нефтяного сырья. Однако при этом полученные

β -хлорэфиры не были выделены в чистом виде и содержали примесь дигалондопроизводного соответствующего олефина.

Поскольку превращения β -хлорэфиров почти не изучены, а для изучения превращений следует исходить из заведомо чистых продуктов, была поставлена задача получения некоторых β -хлорэфиров, исходя из чистых олефинов, выделенных из смеси газообразных углеводородов термического крекинга. Фракционировкой заводской пентан-амиленовой фракции на пятиметровой колонке была выделена фракция, кипящая в пределах $35-40^\circ$, обогащенная амиленами. Из этой фракции по известному методу (¹⁸), обработкой концентрированной соляной кислотой на холоду, была выделена фракция, представляющая собой смесь пентена-1 и пентена-2. Эта фракция имела плотное число 87, что соответствует содержанию пентенов, равное 23,7%. Эта фракция являлась исходным продуктом для синтеза ряда β -хлорэфиров и изучения их превращений. Для синтеза β -хлорэфиров применялся цитированный выше прямой щелочной метод. Для получения бутилового эфира хлоргидрина амилена в трехлитровый сосуд вносились 830 г смеси амиленов, 160 мл норм. бутилового спирта и 130 г едкого кали в виде мелкозернистого порошка. Эта смесь охлаждалась до минус 10° и при механическом перемешивании в реакционную смесь пропускалось рассчитанное количество хлора (42,6 литра со скоростью 4,5 литра в час). По окончании реакции продукт реакции разбавлялся водой, верхний слой промывался до нейтральной реакции, сушился над хлористым кальцием и подвергался разгонке. После отгонки пентанамиленовой фракции, не вступившей в реакцию, остаток (смесь β -хлорэфира и дихлорида) обрабатывался 30%-й спиртовой щелочью для удаления дихлоридов и затем подвергался разгонке. После разгонки получено 71,2 г продукта, кипящего в пределах $180-193^\circ$. Этот продукт был вновь обработан при нагревании спиртовым раствором едкого кали, после чего вновь подвергнут разгонке. Таким путем была выделена фракция с температурой кипения $191-193^\circ$, которая соответствовала чистому бутиловому эфиру амиленхлоргидрина со следующими константами: температура кипения — $191-193^\circ$, d_4^{20} 0,9237, n_D^{20} 1,4309. Молекулярный вес: вычислено: 178,5; найдено 181,5. Молекулярная рефракция: вычислено 50,272; найдено 50,3014. Содержание хлора по Кариусу: навеска 0,0922 г, получено AgCl 0,0744 г, что соответствует 99,696% β -хлорэфира. Для доказательства строения полученного β -хлорэфира исходная фракция амиленов была подвергнута бромированию. Продукт бромирования был подвергнут многократной фракционированной перегонке и был выделен дибромид со следующими константами: температура кипения $_{760}$ 179° . Температура кипения $_{17}$ 80° , d_4^{20} 1,7080, n_D^{20} 1,5088, что соответствует дибромиду β -амилена (метил-этилэтилена), имеющего следующие константы: температура кипения $_{760}$ 178° , т. к. $_{17}$ 74° , d_4^{20} 1,7067, n_D^{20} 1,5087. Следовательно, исходная фракция амиленов в основном содержала β -амилен, и полученный β -хлорэфир имеет строение:



Описанным методом из той же фракции амиленов был синтезирован бензиловый эфир хлоргидрина амилена. Для полного удаления бензинового спирта, не вступившего в реакцию, продукт реакции после обычной обработки для получения совершенно чистого продукта был обработан нафтилизотианом, и образовавшийся нафтилуретан бензинового спирта тщательно отделен. Бензиловый эфир, выделенный после такой очистки, имел следующие константы: температура кипения 122—124°, d_4^{20} 1,0458, n_D^{20} 1,5040. Молекулярный вес: вычислено 212,589, найдено 212,120. Молекулярная рефракция: вычислено: 60,702, найдено 60,001.

Элементарный анализ:

Навеска мг	Н а й д е н о				Вычислено	
	CO ₂ мг	H ₂ O мг	C %	H %	C %	H %
5,87	14,63	4,27	68,1	8,14	67,76	8
4,79	11,92	3,61	67,91	8,20		

Содержание хлора по Карнусу:

Навеска 0,1961 г, получено AgCl 0,1339 г, % эфира 101,28
 " 0,1531 г " " 0,1041 " 100,86

Бензиловый эфир хлоргидрина β-амилена представляет собою бесцветную подвижную жидкость приятного запаха, плохо растворимую в воде, хорошо растворимую в бензоле, бензине и хлороформе. Пользуясь описанным методом, был синтезирован циклогексиловый эфир хлоргидрина β-амилена. Продукт реакции был подвергнут очистке для полного удаления избытка циклогексанола, при нагревании его в присутствии концентрированной серной кислоты при 150—160°; при этом избыток циклогексанола превращался в циклогексен, который легко удалялся перегонкой. После 4-часового нагревания практически весь циклогексанол был превращен в циклогексен. Остаток после отгонки циклогексена был подвергнут фракционированной перегонке в вакууме. Фракция с температурой кипения 113,7° соответствует циклогексиловому эфиру хлоргидрина амилена и имеет константы: молекулярный вес 203,2; 203,9. Для C₁₁H₂₁OCl вычислено 204,63. d_4^{20} 0,9826, n_D^{20} 1,4640, MR 57, MR вычислено 57,590.

Элементарный анализ

Навеска мг	CO ₂ мг	H ₂ O мг	C %	H %
5,06	11,91	4,72	64,23	10,44
5,54	13,01	5,21	64,09	10,52

Хлор по Кариусу: 16,12; 16,21%.

Для $C_{11}H_{21}OCl$ вычислено $C-64,31\%$; $H-10,21\%$. $Cl-16,70\%$.

Полученный эфир представляет собою бесцветную легко подвижную жидкость приятного запаха. Химически он весьма стойкий. Хранение в стекле с корковой пробкой в течение года не дало изменения констант.

Полученные β -хлорэфиры: бутиловый, бензиловый и циклогексильный эфиры амилхлоргидрина описываются впервые. Бутиловый эфир хлоргидрина амилена был подвергнут изучению для установления химической его стабильности. По литературным данным (^{19,20,21}) в хлороэфирах галоид, находящийся в β -положении относительно алкоксильной группы, очень устойчив. В первую очередь изучалась стойкость бутилового эфира хлоргидрина амилена по отношению к термическому воздействию и действию щелочей. Продолжительное нагревание навески β -хлорэфира в растворе спиртовой щелочи не показало заметных изменений. Отщепление хлористого водорода не наблюдалось и при кипячении эфира в растворе толуола в присутствии суспензии твердой щелочи (²²). Такие же результаты были получены при пропускании паров β -хлороэфира над твердой щелочью. Эфир после соответствующего на него воздействия тщательно промывался, обезвоживался и затем подвергался исследованию. Во всех случаях эфир не реагировал с бромной водой, а содержание хлора по Кариусу не отличалось от содержания его в исходном образце. Таким образом можно считать доказанным, что в условиях проведенного исследования β -хлороэфиры, в частности бутиловый эфир хлоргидрина амилена, представляют собою соединения весьма устойчивые.

Վ. Ի. ԻՍԱԳՈՒԼՅԱՆՑ ԵՎ Ի. Ս. ՄԱՇՍԻՍՏՈՎԱ

Մի քանի β -հալոգենաերերների սինթեզը օլեֆիններից

β -հալոգենաերերները համեմատաբար քիչ ուսումնասիրված միացություններ են, մինչդեռ նրանք անշուշտ հետաքրքրություն են ներկայացնում որպես երկու ֆունկցիոնալ խումբ ունեցող միացություններ:

Հոգիվածում տրված է համառոտ տեղաբեկ այն աշխատանքների մասին, որոնք կատարված են այդ բնագավառում և նկարագրված է β -հալոգենաերերների ստացման մեթոդը: Նկարագրված եղանակի համար որպես երանյութ են ծառայում օլեֆինները, որոնք ստացվում են նախիկ կրեկինգի դազային ածխաջրածիններից՝ պենտան-ամիլենային ֆրակցիայից:

Ամիլենը փոխներդրվածությամբ մեջ է դրվում քլորի և համապատասխան ապիրտի նախնի (կյուպիտով, սրացված են դրականությամբ մեջ չնկարագրված β -քլորբրուտիլոբուտի պենտան, β -քլորբրենգիլօքսիպենտան և β -քլորցիկլոհեքսիլօքսիպենտան:

Ուսումնասիրված են β -քլորբերերների հատկությունները, ցույց է տրված, որ այդ միացությունները (համենայն դեպս նկարագրված փորձերի պայմաններում) քիմիապես և ֆիզիկական կայուն են:

ЛИТЕРАТУРА — Т Р Ц Ч Ц Ы П Р Ф З П Р Ъ

- ¹ Карвонен, С. (1912), II, 1269 (1919), III, 807. ² Гоубен, Ber. 40, 4994 (1907).
- ³ Гаспари, Gaz., 27, II, 293. ⁴ Девайя, Bull. Soc. chim. Belge, 34, 349 (1925). ⁵ Карузо, Сатаке, Такео, Канеко, Bull. chem. Soc. Japan, 23, 49 (1950). ⁶ Шмидт, Книллинг, Ber. 59, 1279. ⁷ М. И. Лихошерстов и Алексеев, ЖОХ, IV, 9, 1279 (1934). ⁸ М. И. Лихошерстов и Шалаева, ЖОХ, VIII, 4, 370 (1938). ⁹ М. И. Лихошерстов и В. А. Скляров, Труды Воронежского университета, VIII, II (1935). ¹⁰ Д. М. Алпатов, Труды Воронежского университета (1937). ¹¹ В. А. Скляров, ЖОХ, IX, 23, 2121 (1939). ¹² Гольдшмидт и др., Ber. 58, 572 (1925). ¹³ Джексон, J. Am. ch. Soc. 46, 1727, 48, 2166. ¹⁴ М. И. Лихошерстов и Алексеев, ЖОХ, IV, 9, 1279 (1934). ¹⁵ А. А. Петров, ЖОХ, IV, 9, (1934).
- ¹⁶ М. И. Лихошерстов и А. А. Петров, ЖОХ, V, 9, 1949 (1935). ¹⁷ А. К. Селезнев и И. Р. Максимова, Журнал Прикладной химии, XXV, 78 (1952). ¹⁸ В. И. Исагуляни, Труды Московского нефтяного института им. акад. Губкина (1939—1940 г.), вып. II.
- ¹⁹ М. И. Лихошерстов и Жаботинская, ЖОХ, XI, 997 (1938). ²⁰ М. Ф. Шостаковский и Седельковская, ЖОХ, 4, 620 (1950). ²¹ Райт, Мейджер, J. Am. chem. Soc. 53, 2662 (1931). ²² В. И. Исагуляни и Г. Т. Есаян, Изв. АН АрмССР, т. III, № 6 (1950).