

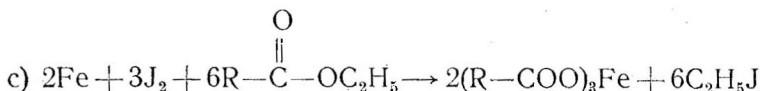
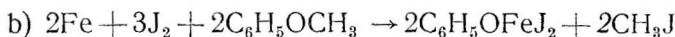
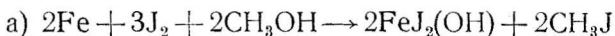
М. Т. Дангян

Взаимодействие галоидов и железа со спиртами, эфирами и ацеталем

Пятое сообщение

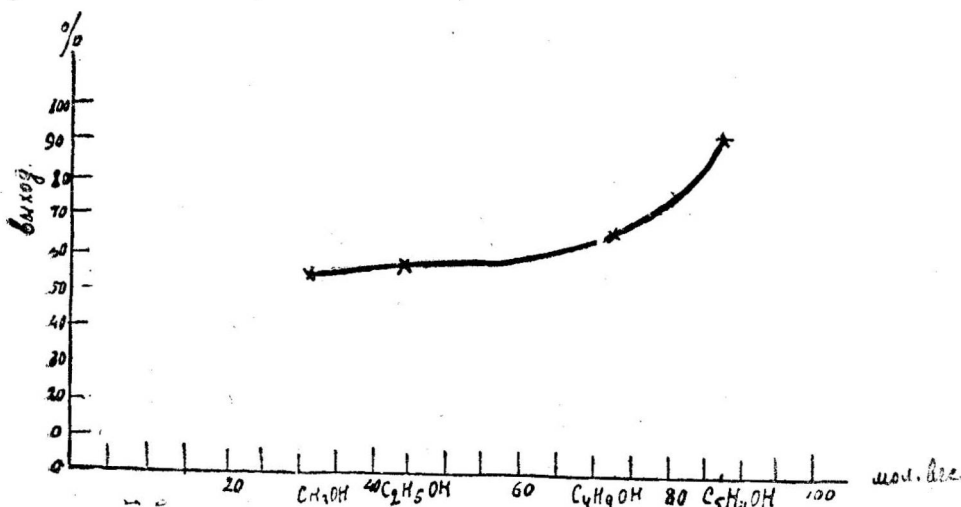
Реакции иода и железа со спиртами, ацеталем, изоамиловым эфиром и амилацетатом.

В предыдущих статьях были описаны реакции иода и трехвалентного железа с метиловым спиртом ¹, анизолом ², этилацетатом и этилбензоатом ³. Эти реакции протекали согласно нижеследующим уравнениям:

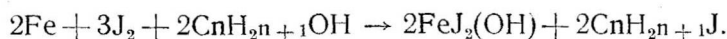


Реакции иода и железа с анизолом и эфирами протекали с хорошим выходом; наоборот, с метанолом получился плохой выход. Дальнейшее изучение реакций подобного типа показало следующее: иод и железо, реагируя с другими спиртами ряда метанола, дают лучшие выходы, чем с метанолом. Как видно из нижеприведенной кривой, выход иодистых алкилов повышается с увеличением молекулярного веса спирта. По предварительным данным, эта закономерность наблюдается в тех случаях, когда взятый ряд состоит из одинаковых спиртов: первичных, вторичных или третичных.

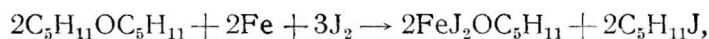
Как известно, концентрированная соляная кислота также неодинаково реагирует с первичными, вторичными и третичными спиртами. Первичные спирты даже при долгом кипячении не реагируют с соляной кислотой; вторичные спирты—только при нагревании; третичные спирты реагируют настолько хорошо, что их хлористые соединения выделяются даже на холоду ⁴. Реакции иода и изопропилового спирта с магнием и алюминием, согласно нашим данным, протекали с малыми выходами иодистого изопропила—33,95 и 62,4%. При всех опытах прибавление спирта к смеси иода и железа сопровождалось выделением значительного количества тепла: при прибавлении мета-



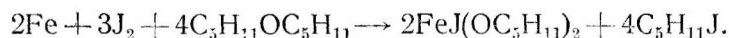
нола выделялось больше тепла, чем при прибавлении этилового спирта, а при последнем больше, чем при прибавлении бутилового спирта; при прибавлении амилового спирта выделение тепла было незначительное. Явление это объясняется тем, что при увеличении молекулярного веса спирта свойства последнего еще больше отличаются от свойств воды. Исходя из данных эксперимента, реагирование спиртов ряда метанола с иодом и железом можно выразить следующим уравнением:



Фенетол и изоамиловый эфир, энергично реагируя с иодом и железом, образовывали иодистые алкилы (иодистый этил и изоамил) с хорошим выходом (90% теоретического). Исследование реакций изоамилового эфира с иодом и железом показало, что расщепление происходит не только по уравнению:

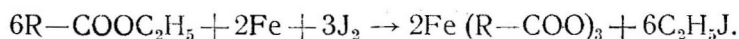


но может происходить также и по следующему уравнению:



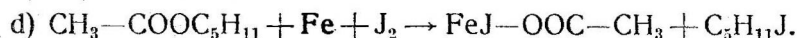
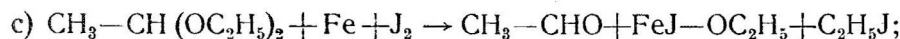
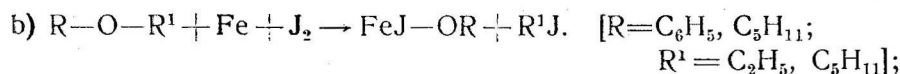
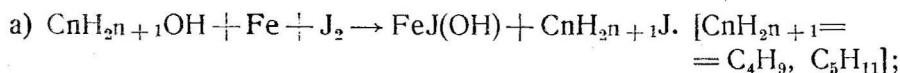
Отсюда можно заключить, что иодное железо (FeJ_3), которое, по нашему мнению, образуется во время реакции, способно реагировать со спиртами, простыми и сложными эфирами, ацеталем и эфирами ортокислот своими тремя атомами иода; это зависит от условий, в которых проводится реакция, и реагента, с которым оно реагирует.

Ранее было показано, что иод и железо реагируют с этиловым эфиром уксусной и бензойной кислот согласно уравнению:



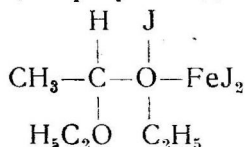
Бромное железо также способно вступать в реакцию своими двумя или тремя атомами брома ⁵. Таким образом, можно сделать заключение, что иодное железо действует на органические соединения подобно иодному алюминию.

Тот факт, что не при всех реакциях иодное железо реагирует своими тремя атомами иода, объясняется также и тем, что одно—или двухзамещенное иодное железо [напр. $\text{FeJ}_2(\text{OH})$, $\text{FeJ}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_2$] становится более индифферентным. Подобное явление имеет место при реакции пятихлористого фосфора со спиртами, т. к. эта реакция идет с образованием более инертной хлорокиси фосфора, потому на одну молекулу пятихлористого фосфора нужно брать одну молекулу спирта. Из вышесказанного следует, что иодистое железо также может реагировать со спиртами, эфирами и др. веществами, с которыми реагируют иодное железо и иодистый алюминий. В настоящей статье впервые описываются нижеследующие реакции иода и двухвалентного железа:

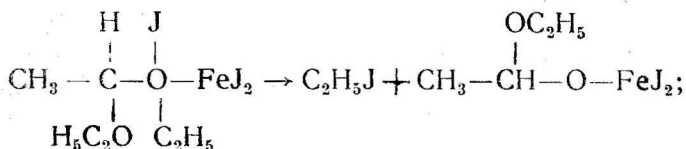


Реакция иода и двухвалентного железа с изоамиловым спиртом дала большой выход иодистого изоамила—90%.

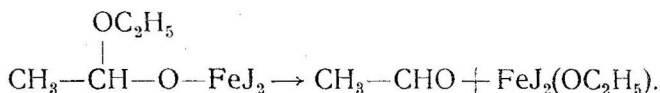
Изучена также реакция иода и трехвалентного железа с амил-ацетатом. Реакция иода и железа с ацеталем сложная. Очень возможно, что реагирование компонентов идет в нескольких направлениях. Образование ацетальдегида и иодистого этила происходит, по всей вероятности, следующим путем: сначала три компонента реакции соединяются друг с другом, образуя соединение I:



(в случае двухвалентного железа вместо группы FeJ_2 стоит группа FeJ), которое затем разлагается, образуя иодистый этил и соединение II:



последнее (II соедин.) в свою очередь образует ацетальдегид и соединение III:



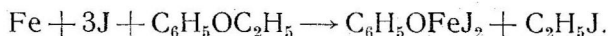
Аналогичным путем в предыдущих работах были объяснены реакции ацетала и иода с магнием, цинком и марганцем⁶. Поскольку иодистый этил получается с очень малым выходом, можно предположить, что условия, в которых были проведены реакции, мало способствовали ее протеканию по вышеописанной схеме.

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

Экспериментальная часть

1. Реакция железа и иода с фенолом

Опыт 1. Смесь, состоящая из 12,94 *гр* кристаллического иода, 1,89 *гр* порошка металлического железа и 12,9 *мл* (12,4 *гр*) фенола, нагревалась в колбе с обратным холодильником около 10 мин.; затем содержимое колбы подвергалось перегонке на песчаной бане. Отгон, темнокрасного цвета, собирался под водой, после чего, промывался разбавленным раствором серноватистокислого натрия, водой, был высушен хлористым кальцием и перегнан. Фракция, собранная при 68—70° (иодистый этил), весила 4,8 *гр*, что составило 90, 75% теории, рассчитанной на иод, согласно нижеследующему уравнению



Иодистый этил был characterized следующим образом: с диметиланилином и хинолином он образовывал осадки, которые соответственно плавилась при 136 и 159°. На холоду дистиллят реагировал со спиртовым раствором азотнокислого серебра и образовывал иодистое серебро.

Анализ

0,099 *гр* вещ.: 0,148 *гр* AgJ.

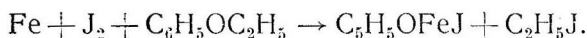
Найдено%: J 80,79.

C₂H₅J. Вычислено %: J 81,37.

В конце реакции в колбе образовался осадок, который при нагревании на голом огне разлагался и бурно выделял иодистоводородный газ.

Опыт 2. Подобно реакции с трехвалентным железом, иод и фенол реагировали с двухвалентным железом. При прибавлении 9,95 *гр* фенола к смеси, состоящей из 2,2 *гр* железа и 10,35 *гр* иода, сам разогревания реакционной смеси не наблюдалось. После прекращения

ния перегонки на песчаной бане подогревание продолжалось на голлом огне. Перегонка продолжалась 30 мин. При нагревании на голлом огне содержимое колбы не перегонялось, а выделялся иодистоводородный газ. Отгон, темнокрасного цвета, был собран под водой. Дестиллят после переработки и фракционной перегонки весил 3,09 гр (фракция при 68°), что составило 48,66% теории, рассчитанной на иод согласно уравнению:



2. Реакция иода и железа с ацеталем

Опыт 1. В круглодонную колбу с обратным холодильником было помещено 11,81 гр иода и 1,72 гр железа; в смесь через обратный холодильник было влито 10,99 гр (13,2 мл) ацетала. Во избежание очень бурной реакции колба предварительно охлаждалась льдом. Перегонка производилась на песчаной бане. Было получено 10 мл сырого продукта, который промывался водой, раствором серноватокислого натрия, опять водой, высушен хлористым кальцием и перегнан. Было получено 2,41 гр иодистого этила, который был обнаружен и идентифицирован так же, как и в первой реакции. Осадок с хинолином плавился при 159°, а с диметиланилином—при 136°. В водном растворе был обнаружен ацетальдегид с помощью аммиачного раствора окиси серебра.

Опыт 2. В повторном опыте вместо трехвалентного железа было взято двухвалентное железо. Смесь, состоящая из 11,81 гр иода, 2,58 гр железа и 13 мл ацетала, перегонялась на песчаной бане. После перегонки в колбе осталась темнубурого цвета жидкость, перешедшая затем в осадок. После перегонки было получено 7 гр перегона и 16,92 гр осадка. Перегон был переработан так же, как в первом опыте, и получилось 3,5 гр иодистого этила. Значительная часть осадка растворялась в воде; нерастворимая часть была промыта водой, спиртом и высушена в сушильном шкафу. Высушенный осадок представлял собою сажу и окись железа.

3. Реакции иода и железа с изоамиловым эфиром

Опыт 1 (с трехвалентным железом).

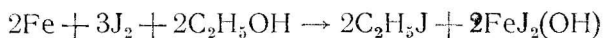
При прибавлении 12,8 мл изоамилового эфира к смеси 8,02 гр кристаллического иода и 1,17 гр восстановленного водородом металлического железа, выделение тепла не наблюдалось. Перегонка производилась на песчаной бане в течение одного часа 10 мин. В колбе осталась твердая черная масса в количестве 5,65 гр. Сначала перегонялась окрашенная, а затем бесцветная жидкость, которая собиралась под водой. Отгон, представляющий собою смесь иодистого изо-

амила с изоамиловым эфиром, промывался раствором серноватисто-кислого натрия, водой и сушился хлористым кальцием. Количественное определение иодистого изоамила в смеси производилось на основе определения количества иода; получилось 6,9 *гр* иодистого изоамила. Для идентификации иодистого изоамила полученный отгон подвергся фракционной перегонке. Собранная при 142—143° ($P=685$ мм) фракция характеризовалась, как иодистый изоамил, следующим образом: с диметиланилином образовала осадок иодистого диметилизоамилфениламмония с т. пл. 138°, а с хинолином—с т. пл. 184°. Со спиртовым раствором азотнокислого серебра дестиллят образовывал иодистое серебро. При стоянии и при нагревании окрашивался в красноватый цвет. Иодистый изоамил практически не растворялся в воде, хорошо растворялся в органических растворителях.

Опыт 2 (с двухвалентным железом). На смесь 8,02 *гр* иода и 1,76 *гр* металлического железа, находящуюся в круглодонной колбе, через обратный холодильник было влито 12,8 *мл* изоамилового эфира. Смесь тщательно перемешивалась сначала на песчаной бане, а затем на голом огне. Сначала перегонялась темнокрасная, а затем совершенно бесцветная жидкость. Отгон, после промывки и сушки хлористым кальцем, весил 10,86 *гр*. Количество иодистого изоамила в смеси определялось так же, как и в первом опыте.

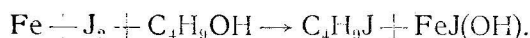
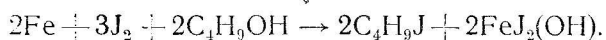
Взято 0,1954 вещ. Найдено иодистое серебро 0,1172, которое соответствует 0,0988 иодистого изоамила. Следовательно, в полученном 10,86 *гр* дестиллята содержалось 5,5 *гр* иодистого изоамила. Осадок, оставшийся в колбе после окончания реакции, при прокаливании в муфеле выделял обильное количество паров иода.

4. Реакция иода и железа с этиловым спиртом



К смеси, состоящей из 32,89 *гр* порошка кристаллического иода и 4,82 *гр* порошка металлического железа, было прибавлено 15 *мл* абсолютного этилового спирта, при этом наблюдалось сильное саморазогревание реакционной смеси. Колба с обратным холодильником нагревалась на водяной бане около 30 мин.; за это время содержимое колбы полностью превратилось в жидкость, окрашенную в темнокрасный цвет. Перегонка была произведена на голом огне. Перегон темнокрасного цвета собирался под водой, обрабатывался, как в предыдущих опытах, сушился и перегонялся. Собраный при 69° ($P=680$ мм) иодистый этил весил 7,54 *гр*, что составило 55,8% теоретического выхода. Иодистый этил был обнаружен и идентифицирован так же, как и в первом опыте.

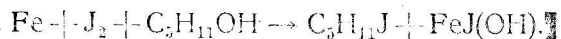
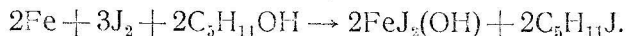
5. Реакция иода и железа с бутиловым спиртом



Опыт 1 (с трехвалентным железом). Прибавление бутилового спирта к смеси, состоящей из 24,23 *гр* иода и 3,57 *гр* металлического железа, сопровождалось выделением тепла. Смесь в круглодонной колбе нагревалась с обратным холодильником около 50 мин. на парафиновой бане, температура которой поддерживалась в интервале от 100 до 130°. Через 30 минут было замечено выделение иодистого водорода, почему было добавлено еще 6 *мл* спирта; всего в реакцию было взято 12 *мл* спирта. В колбе образовалась густая жидкость, которая после охлаждения частично затвердела. Перегонка сначала производилась на песчаной бане, а затем на голом огне. Перегоняющаяся сначала бесцветная жидкость постепенно стала окрашиваться. Во время перегонки выделение иодистого водорода не наблюдалось. Отгон обрабатывался, как в предыдущих опытах, и перегонялся. Было получено 7,5 *гр* иодистого бутила, что составило 64,6% теоретического выхода. Чистый иодистый бутил, собранный при 125—126°, с хинолином образовал осадок с т. пл. 170°. После перегонки в колбе остался осадок, к которому было прибавлено 6 *мл* бутилового спирта; при перегонке на песчаной бане перегналось 6 *мл* бутилового спирта, который собрался над водой.

Опыт 2 (с двухвалентным железом). В реакцию было взято 24,5 *гр* иода, 5,47 *гр* железа и 8 *мл* спирта. Прибавление спирта к смеси иода и железа сопровождалось слабым выделением тепла. Колба нагревалась на парафиновой бане около 50 мин.; когда температура последней достигла 135°, в колбе началась бурная реакция, продолжавшаяся несколько минут. Перегонка производилась на песчаной бане; окрашенный перегон собирался под водой. Получено 6,43 *гр* иодистого бутила, выход—36,7% теории. Во время реакции выделение иодистого водорода не наблюдалось.

6. Реакция иода и железа с изоамиловым спиртом



Опыт 1 (с трехвалентным железом). В реакцию было взято 27,72 *гр* иода, 4,06 *гр* железа и 23 *мл* изоамилового спирта, прибавление последнего сопровождалось слабым разогреванием колбы. Колба с обратным холодильником нагревалась на парафиновой бане больше 50 минут, температура бани поддерживалась в интервале 130—150°. При температуре бани 150° началась энергичная реакция в реакционной колбе. Перегонка производилась на голом огне. Пе-

регон обрабатывался, как обычно, и перегонялся. Перегон, собранный до 158° , весил 19,46 *гр*. Количественное определение иодистого изоамила производилось на основе количественного определения иода, было получено 13,1 *гр* иодистого изоамила, 90,8% теоретического выхода. Иодистый изоамил был обнаружен и идентифицирован так же, как и в третьей реакции.

Опыт 2 (с двухвалентным железом). При добавлении 15 *мл* спирта к смеси 24,54 иода и 5,39 *гр* порошка металлического железа наблюдалось незначительное выделение тепла. Бурная реакция началась при температуре 138° (термометр—в парафиновой бане). Перегон, темнокрасного цвета, собирался под водой и в дальнейшем был переработан так же, как и в первом опыте. Получено 10,7 *гр* иодистого изоамила, что составило 59,1% теоретического выхода.

7. Реакция иода и железа с амилацетатом

Опыт 1 (с трехвалентным железом). Подобно предыдущим опытам, была поставлена реакция иода и железа с амилацетатом. В реакцию было взято 9,42 *гр* иода, 1,38 *гр* железа и 11 *мл* спирта. Колба с обратным холодильником нагревалась на парафиновой бане около 40 мин. при температуре бани $140-170^{\circ}$; бурная реакция начиналась при 140° . Перегон собирался под водой, промывался раствором серноватистокислого натрия, слабым раствором гидроокиси натрия, водой, был высушен хлористым кальцием и перегнан. В перегоне было найдено 3,66 иодистого изоамила, выход 74,7% теории.

Опыт 2 (с двухвалентным железом). Смесь 9,08 *гр* иода, 2,07 *гр* порошка металлического железа и 10 *мл* спирта перегонялась на песчаной бане. Перегон, собранный под водой, перерабатывался так же, как в первом опыте. После вторичной перегонки полученный дистиллят содержал 2,93 *гр* иодистого изоамила, выход—41,4% теории.

В ы в о д ы

1. При действии на фенетол и изоамиловый эфир иодом и железом происходит энергичное расщепление и образуются иодистые алкилы (иодистый этил и азоамил) с хорошими выходами, выше 90% теоретического.

2. Иод и трехвалентное железо энергично реагируют со спиртами и образуют иодистые алкилы, выход которых увеличивается с увеличением молекулярного веса спирта. Получены иодистый этил, бутил и амил с соответствующими выходами: 55,8%, 64,6% и 90,8%.

3. При взаимодействии иода и трехвалентного железа со спиртами происходит выделение тепла, которое уменьшается с увеличением молекулярного веса спирта.

4. При действии иода и трехвалентного железа на ацеталь об-

разуются: ацетальдегид, моноэтилат железа ($\text{FeJ}_2\text{—OC}_2\text{H}_5$) и иодистый этил; последний получался с небольшим выходом.

5. Подобно другим эфирам, амилацетат вступает в реакцию с иодом и трехвалентным железом, образуя иодистый амил.

6. Вышеприведенные реакции так же протекают в случае применения двухвалентного железа вместо трехвалентного. При этом выхода получающихся иодистых алкилов, за некоторыми исключениями, ниже, чем в случае применения трехвалентного железа.

Л и т е р а т у р а

1. М. Т. Дангян—ЖОХ, 1940, X, 18, 1668.
2. М. Т. Дангян—ЖОХ, 1940, X, 21, 1885.
3. М. Т. Дангян—ЖОХ, 1940, X, 18, 1670.
4. Г. Т. Кларк—Руководство по органич. анализу, изд. 1934, стр. 75.
5. М. Т. Дангян—ЖОХ, 1941, XI, 2, 108.
6. М. Т. Дангян—Известия АрмФАН'а, № 2, 43, 1941.

ՀԱԼՈՒԴՆԵՐԻ ՈՒ ԵՐԿԱԹԻ ԵՎ ԱԼԿՈՀՈԼՆԵՐԻ, ԷԹԵՐՆԵՐԻ, ԷՍԹԵՐՆԵՐԻ ՈՒ ԱՅԵՏԱԼԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Ե Զ Բ Ա Կ Ա Ց ՈՒ Թ Յ ՈՒ Ն Ն Ե Ր

1. Ֆենետիլի և իզոամիլէթերի վրա յող և երկաթ ազդելիս՝ տեղի է ունենում ձեղքման ռեակցիա և ստացվում են լավ ելքերով (90%) ալկիլյոդիդներ (էթիլյոդիդ և իզոամիլյոդիդ):

2. Յողը և եռարժեք երկաթն ալկոհոլների հետ ռեակցիայի մեջ են մտնում շատ բուռն և գոյացնում են ալկիլյոդիդներ: Ստացված ալկիլյոդիդների ելքը մեծանում է վերցված ալկոհոլների մոլեկուլար կշիռների մեծացմանը զուգընթաց:

3. Ալկոհոլների վրա յող և երկաթ ազդելու ժամանակ տեղի է ունենում ջերմության անջատում: Անջատվող ջերմության քանակը նվազում է ռեակցիայի մեջ մտած ալկոհոլների մոլեկուլար կշիռների մեծացմանը զուգընթաց:

4. Յողը և եռարժեք երկաթը ացետալի հետ ռեակցիայի մեջ մտնելիս՝ ստացվում են երեք նյութեր՝ ացետալդեհիդ, երկաթի մոնոէթիլատ ($\text{FeJ}_2\text{—OC}_2\text{H}_5$) և էթիլյոդիդ:

5. Ամիլացետատը, մյուս էսթերների նման, ռեակցիայի մեջ է մտնում յողի և երկաթի հետ, գոյացնելով իզոամիլյոդիդ:

6. Վերոհիշյալ ռեակցիաները տեղի են ունենում նաև այն դեպքում, երբ եռարժեք երկաթի փոխարեն, ռեակցիայի մեջ վերցվում է երկարժեք երկաթ: Երկարժեք երկաթի դեպքում ստացվող ալկիլյոդիդների ելքը պակաս է լինում:

Ս. Տ. Դանդյան