

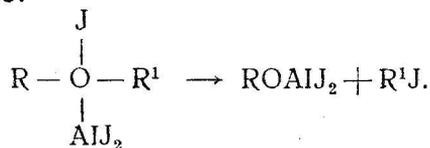
М. Т. Дангян

Взаимодействие иода и алюминия с эфирами и спиртами.

Для расщепления алифатических и ароматических эфиров применяют чаще всего галоидоводородные кислоты, главным образом иодистоводородную кислоту. По Клеменс-Шепору, эфиры фенолов расщепляются лучше всего крепкой бромистоводородной кислотой. Многие эфиры фенолов легко расщепляются при действии безводного хлористого алюминия. Пятихлористый фосфор и серная кислота также разлагают простые эфиры.

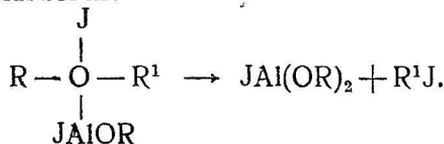
Нами было замечено, что последние расщепляются также при действии смеси иода и металлического железа. Аналогично этому мы попробовали разложить эфиры, действуя на них иодом и металлическим алюминием. Опыты дали положительные результаты. Здесь мы описываем реакции иода и алюминия с диметилэфиром, анизолом и фенетолом. Химизм расщепления можно представить следующим образом: сначала три компонента реакции образуют оксониевое соедине-

ние типа
$$\begin{array}{c} \text{J} \\ | \\ \text{R}-\text{O}-\text{R}^1 \\ | \\ \text{AlJ}_2 \end{array}$$
, затем при высокой температуре последнее разлагается по схеме:



Полученное вещество ROAlJ_2 , реагируя со второй молекулой эфира, образует опять оксониевое соединение
$$\begin{array}{c} \text{J} \\ | \\ \text{R}-\text{O}-\text{R}^1 \\ | \\ \text{JAl(OR)} \end{array}$$
, которое

в свою очередь разлагается:



Аналогичным образом JAl(OR)_2 реагирует с третьей молекулой эфира.

Таким образом, конечными продуктами омыления эфиров могут быть три молекулы R^1J и молекула Al(OR)_3 .

В настоящей работе продолжено также изучение реакции иода и алюминия со спиртами.

Экспериментальная часть

1. Реакция иода и алюминия с диэтиловым эфиром

В круглодонную колбу с обратным холодильником, содержащую смесь 10,336 г кристаллического иода и 0,73 г металлического алюминия в порошке, влило 12 мл абсолютного эфира. При этом наступила бурная реакция с большим выделением тепла, ввиду чего колба охлаждалась ледяной водой. По прекращении реакции содержимое колбы некоторое время взбалтывалось, после чего образовалась мутная жидкость, которая была перегнана. Дестиллят был промыт раствором серноватистокислого натрия, высушен хлористым кальцием и перегнан. Получено 9,395 г совершенно бесцветной, прозрачной жидкости, перегнанной при 37—68°.

Количественное определение иодистого этила, по методу осаждения иода, дало следующие результаты:

0,1356 г вещ. 0,1493 г AgJ .

Найдено: кол. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ 0,0991 г.

Следовательно, количество иодистого этила в дестилляте будет $\frac{9,395 \cdot 0,0991}{0,1356} = 6,865$ г (56,09% теории, рассчитанной на иод).

После этого разгонкой выделен иодистый этил, кипящий при 69° ($p = 67,9$) уд. в. 1,93 при 20°. На холоду со спиртовым раствором азотнокислого серебра давал осадок (иодистое серебро), с диметиланилином образовывал иодистый диметилэтилфениламмоний с т. пл. 136°, образовал также продукт присоединения с хинолином с т. пл. 159°.

Количественное определение иода дало следующие результаты:

0,1273 г вещ. 0,1901 г AgJ .

Найдено: % J 80,99.

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

Оставшийся в реакционной колбе осадок был промыт абсолютным эфиром, высушен в сушильном шкафу и определен в нем алюминий.

0,175 г, 0,134 г вещ.; 0,0538 г, ; 0,0434 г Al_2O_3 .

Найдено: % Al 16,24, 17,13.

$\text{Al(OC}_2\text{H}_5)_3$. Вычислено: % Al 16,65.

2. Реакция иода и алюминия с фенетолом

В колбу, содержащую смесь 6 г иода и 0,45 г металлического алюминия, влило 6,5 г фенетола, при этом реакционная смесь охлаждалась водой. После прекращения реакции образовалась мутная подвижная жидкость, которая была перегнана. Дестиллят, окрашенный в красный цвет, был собран под водой, промыт раствором сернистоватокислого натрия, высушен хлористым кальцием и перегнан. После перегонки получено 5 г иодистого этила, что составляет 62,4 % теории. Полученный иодистый этил был идентифицирован по примеру предыдущего опыта.

А н а л и з

0,2228 г вещ. 0,3332 г AgJ.

Найдено : % J 80,92 %.

C₂H₅J. Вычислено : % J 81,38.

После отгонки иодистого этила оставшаяся жидкость при нагревании разлагалась, а при охлаждении затвердевала и не растворялась в абсолютном эфире и спирте. Часть затвердевшей массы, подвергнутая промывке спиртом, эфиром и сушке при 105°, была растворена в конц. растворе едкого натра и отфильтрована. Фильтрат при подкислении соляной кислотой выделял фенол, а кислый раствор, после удаления фенола, образовывал с водным раствором аммиака белый осадок, т. е. гидроксид алюминия.

3. Реакция иода и алюминия с анизолом

В колбу, содержащую 9 г кристаллического иода и 0,64 г металлического алюминия в порошке, влило 8 мл анизолола. Прибавление анизолола сопровождалось сильным разогреванием реакционной смеси, ввиду чего смесь охлаждалась водой.

После взбалтывания смесь перегнана при 35—70° (терм. в парах дестиллята). Дестиллят был собран под ледяной водой, промыт раствором сернистоватокислого натрия, водой, высушен хлористым кальцием и перегнан.

Получено 6,96 г чистого продукта (70% теории), характеризовавшегося свойствами иодистого метила: кипел при 39° (p = 68 мм), с диметиланилином давал иодистый триметилфениламмоний (т. летучести 215°), с азотнокислым серебром образовывал иодистое серебро, с хинолином давал продукт присоединения с т. пл. 72°.

А н а л и з

0,2204 г вещ. 0,3628 г AgJ.

Найдено : % J 88,97.

C₆H₅J. Вычислено : % J 89,41.

После отгонки иодистого метила оставшийся в колбе осадок был обработан и идентифицирован в виде фенолята алюминия по примеру предыдущего опыта.

4. Реакция иода и алюминия с метиловым спиртом

В колбу с обратным холодильником, содержащую 8 мл метилового спирта, всыпана смесь 20,517 г иода и 1,5 г металлического алюминия в порошке. Прибавление сопровождалось сильным разогреванием реакционной смеси, почему она и охлаждалась. Затем содержимое колбы было перегнано и дестиллят собран под водой, промыт ледяной водой, слабым раствором серноватистоокислого натрия, высушен хлористым кальцием и перегнан.

Полученный чистый продукт (7 мл) с уд. в. 2,28 при 15° и кипящий при 39° ($\rho = 68$ мм), образовывал с диметиланилином иодистый триметилфениламмоний (т. лет. 215°), с азотнокислым серебром давал осадок иодистого серебра, с хинолином давал осадок с т. пл. 72°.

Идентичность полученного иодистого метила была доказана вышеописанными реакциями. Количественное определение иода дало следующие результаты:

А н а л и з

1,1106 г вещ. 0,1817 г AgJ.

Найдено : % J 88,86.

СН₃J. Вычислено : % J 89,41.

После отгона иодистого метила в колбе осталась твердая масса. Последняя после измельчения, промывки спиртом, эфиром, водой, соляной кислотой и высушивания сплавлена с бисульфатом калия и сплав растворен в воде, после чего с помощью водного раствора аммиака обнаружена гидроксид алюминия.

5. Реакция иода и алюминия с бутанолом

В колбу, содержащую смесь 19,408 г измельченного иода и 138 г металлического алюминия в порошке, влито 16 мл первичного норм. бутилового спирта; при этом реакционная смесь сильно разогрелась. Через некоторое время образовалась темная жидкость, которая была перегнана. Отогналось 13 мл вещества, после чего к реакционной смеси прибавлено еще 10 мл спирта и продолжена перегонка. Отогналось еще 13 мл вещества, всего 26 мл. Дестиллят был промыт водой, раствором серноватистоокислого натрия, еще раз водой, высушен хлористым кальцием и перегнан. Полученный продукт, собранный при 125° ($\rho = 678$ мм) весом в 20 г, составлял 71,12 % теоретического. Разлагался при нагревании, не растворялся в воде, с хинолином образовал бесцветный осадок с т. пл. 174° С.

С азотнокислым серебром давал осадок иодистого серебра.

А н а л и з

0,1459 г вещ. 0,1866 г AgJ.

Найдено : % J 68,40.

C₄HgJ. Вычислено : % J 68,89.

В ы в о д ы

1. Диэтилэфир, анизол и фенолол расщепляются при действии на них иода и металлического алюминия.

2. Иод и металлический алюминий, реагируя с метанолом и бутанолом, образуют иодистые алкилы (иодистый метил и иодистый бутил) и гидроксид алюминия.

Մ. Յ. Փանդյան

ՅՈՂԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻՈՒՄԻ ՓՈՒՆԵՐԳՈՐԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԷԹԵՐՆԵՐԻ
ԵՎ ԱԼԿՈՂՈԼՆԵՐԻ ՇԵՏ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

1. Էթերների վրա յոդ և ալյումինիում ազդելիս՝ ստացվում են ալկիլ-յոդիդներ և ալյումինիումի ալկոհոլատներ կամ ֆենոլատներ: Փորձերը կատարված են դիմեթիլէթերի, ֆենետոլի և անիզոլի հետ:

2. Յոդը և ալյումինիումը մտնում են ռեակցիայի մեջ մեթիլ-և նոբմալ բուտիլալկոհոլների հետ, գոյացնելով ալկիլյոդիդներ (մեթիլ-և էթիլ-յոդիդներ) և ալյումինիումի օքսիդ:

M. T. Danyan

Interaction of iodine and aluminium with ethers and alcohols

S u m m a r y

1. Diethylether, anisol and phenetol split up under the action of iodine and metallic aluminium.

2. Iodine and mettalic aluminium reacting with methanol and butanol produce iodic alkyls (methyl iodide and butyl iodide and aluminiumhydroxide).