

ШАРКАА МАМЕНД

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ
ПРОСТЫХ ЭФИРОВ
ГЛИКОЛЕЙ



НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА

Москва - 1964

*Посвящается XXV годовщине
установления Советской власти
в Азербайджане*

ССРИ ЭЛМЛƏР АКАДЕМИЯСЫ — АЗƏРБАЙЧАН ФИЛИАЛЫ
КИМ Я ИНСТИТУТУ

ШАМХАЛ МƏММƏДОВ

ГЛИКОЛЛАРЫН
Б Ə С И Т Э Т И Р Л Ə Р И
САЊƏСИНДƏ ТƏДГИГАТ

ЭААзФ НƏШРИЯТЫ
Бакж — 1944

АКАДЕМИЯ НАУК СССР — АЗЕРБАЙДЖАНСКИЙ ФИЛИАЛ
ИНСТИТУТ ХИМИИ

ШАМХАЛ МАМЕДОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ ГЛИКОЛЕЙ

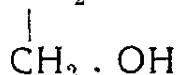
ИЗДАТЕЛЬСТВО АЗФАН
Баку — 1944

ЕВ_1944_AKS_1155

В В Е Д Е Н И Е

Простые эфиры гликолей, обладая многими ценными свойствами, в последнее время начали занимать видное место в промышленности органической химии.

Благодаря своей исключительно высокой растворяющей способности, эти эфиры постепенно вытесняют амилацетат, бутилацетат и даже ацетон, бывший до последних лет почти единственным промышленным растворителем для ацетилцеллюлозы. Главные преимущества их заключаются в полной нейтральности и высокой способности к смешению с разбавителями. Монометиловый эфир этиленгликоля $\text{CH}_2\text{—OCH}_3$ отлично растворяет нитроцеллюлозу, ацетил-



целлюлозу и сильно полярные смолы, особенно шеллак. Из всех гликолевых эфиров наибольшее техническое значение, как раство-

ритель, имеет моноэтиловый эфир этиленгликоля $\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$,

называемый „целлозольев“. С водой и органическими растворителями он смешивается в любых отношениях, отлично растворяет все продажные сорта нитроцеллюлозы. Такие растворители допускают прибавление к ним очень больших количеств спирта, толуола и даже бензина и при высыхании не образуют неровностей, что очень важно при лакировке путем погружения предметов.

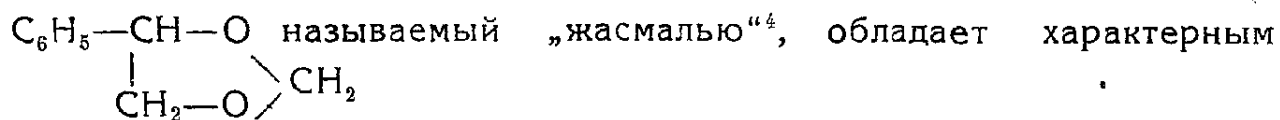
В некоторых случаях моноэтиловый эфир этиленгликоля применяется как добавка в небольшом количестве, так как таким путем повышается способность раствора к разбавлению, улучшается блеск и достигается соответствующая продолжительность высыхания; при этом в лаке не удерживается запаха и не понижается прочность пленки. Вследствие этого моноэтиловый эфир этиленгликоля применяется также как разбавитель¹.

Применение гликолевых эфиров в качестве растворителей, особенно для лаков и подобных им продуктов, защищено многими патентами; в европейских странах I. G. Farbenindustrie A. G.², а в Америке и некоторых других странах Carbide and Carbon Chem. Corp.³.

Кроме того, простые эфиры гликолей могут применяться не только как растворитель,—они могут также применяться в других отраслях промышленности, как низкотемпературное смазочное масло для некоторых специальных аппаратов, например, в измерительной технике и др.

Диметиловый эфир метиленгликоля $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ обладает силь-

ным наркотическим свойством, а метилен фенилгликолевый эфир

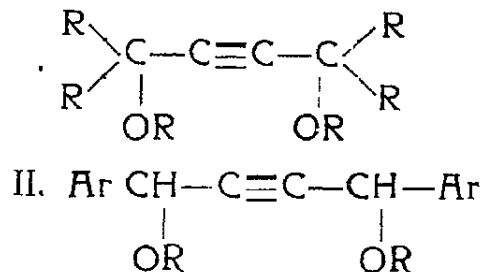
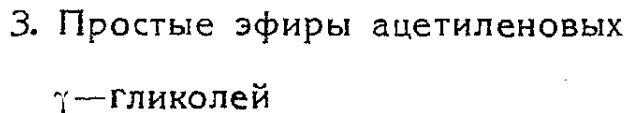
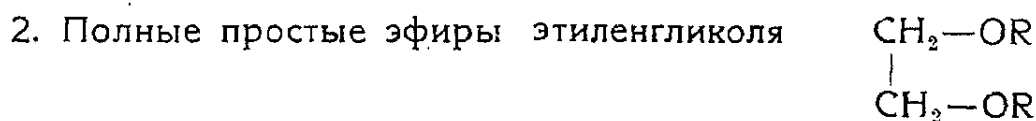
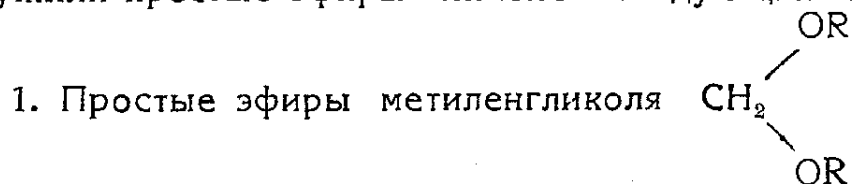


запахом жасмина. Следовательно, они могут найти применение также в парфюмерной промышленности и в медицине.

Однако, следует отметить, что количество изученных простых эфиров этих диолов очень ограничено. Хотя существует свыше 40 гликолей, но более или менее подробно изучены эфиры только этиленгликоля.

С целью расширения области простых эфиров гликолей и нахождения других ценных представителей этих органических соединений, мы решили провести исследование в области синтеза и изучения простых эфиров гликолей.

В виду того, что простые эфиры гликолей оставались до сих пор малоизученными именно в силу отсутствия подходящих методов синтеза их разновидностей, мы обратили особое внимание на разработку удобных методов синтеза их как с препаративной, так и с промышленной точек зрения. Объектами наших исследований служили простые эфиры гликолей следующих типов:

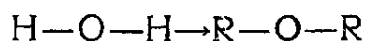


В настоящей работе мы предлагаем оригинальные, удобные по нашему мнению методы синтеза простых эфиров гликолей для каждого из указанных выше типов. С помощью этих методов нами синтезирован и исследован ряд эфиров гликолей, ранее никем не синтезированных и не изученных.

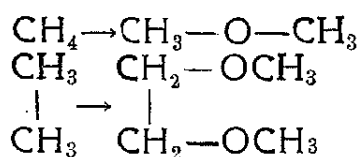
Прежде чем приступить к изложению новых методов получения вышеуказанных соединений, предлагаемых в этом труде, считаем необходимым кратко остановиться на имевшихся до настоящего времени основных способах получения простых эфиров.

Простые эфиры

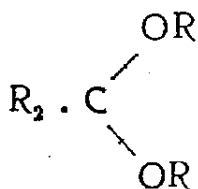
Простые эфиры можно рассматривать как воду, в которой оба водородных атома заменены углеводородными радикалами



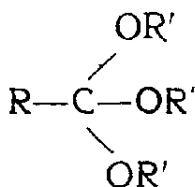
С другой стороны, простые эфиры можно рассматривать как углеводороды, в которых водородные атомы заменены алкоксильными (OR) и ароксильными (OAr) группами, например:



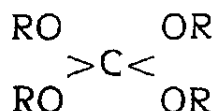
В то время как соединения, имеющие у одного и того же углеродного атома две или более гидроксильные группы, за редкими исключениями неустойчивы, переходя с отщеплением воды в карбонильные соединения,—альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, две или более алкоксильные группы могут быть связаны с одним и тем же углеродным атомом без заметного уменьшения устойчивости соединения. Этим соединениям соответствуют ацетали и сложные эфиры ортокислот



Альдегид-и кетон-ацетали



Сложный эфир ортокислоты



Эфиры ортоугольной кислоты

В зависимости от количеств алкоксильных групп бывают простые эфиры одноатомных, двуатомных и трехатомных спиртов. Во всех этих соединениях алкоксильные группы находятся у различных углеродных атомов. Что касается ацеталей, то они по характеру своих физико-химических свойств относятся к эфирам гликолей, тем более, что они являются простыми эфирами гипотетического метилена-

гликоля $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$. Но если у одного и того же углеродного атома

имеется более двух алкоксильных групп, то такие соединения приближаются по характеру к сложным эфирам карбоновых кислот, например, эфиры ортокислот.

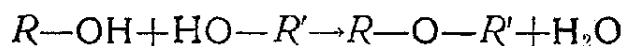
Получение простых эфиров

1. Получение простых эфиров путем алкилирования

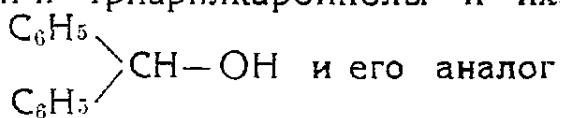
Под алкилированием или соответственно арилированием понимается замещение атома водорода гидроксильной группы в спиртах и фенолах алкильным или арильным радикалом. Эти важнейшие методы получения простых эфиров можно подразделить следующим образом:

- алкилирование с отщеплением воды;
- " " галогеноводородов;
- " " путем двойного замещения;
- " " с помощью алифатических diaзосоединений.

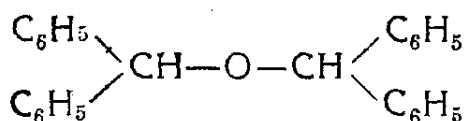
а) Алкилирование с отщеплением воды. Только у немногих спиртов гидроксильная группа связана так слабо, что уже при продолжительном нагревании спирта происходит образование эфира с отщеплением воды. Реакция протекает по следующей схеме:



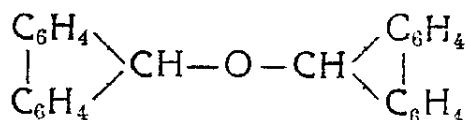
К таким спиртам принадлежат ди- и триарилкарбинолы и их аналоги. Например, бензгидрол⁵



флуоренол⁶ $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ CH-OH \\ \diagdown \end{array}$ при продолжительном кипячении и обыкновенном давлении образуют бензгидриловый эфир



и, соответственно, флуореновый эфир



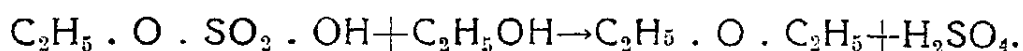
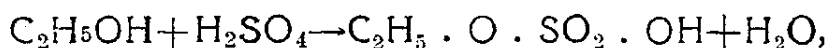
Еще легче протекает эта реакция у трифенилкарбинола и его производных. Так, основания красителей кристаллвиолета и малахитовой зелени, а также и р-диметиламидотрифенилкарбинол легко этерифицируются при нагревании со спиртом и даже при продолжительном стоянии спиртового раствора⁷. Однако, еще не выяснено, идет ли действительно в вышеприведенных случаях образование эфиров без участия катализатора, или же оно протекает благодаря небольшому количеству кислых примесей в этих спиртах. После добавления некоторого количества металлического натрия или Na-алкоголята эта реакция вообще не происходит. Так, бензгидрол при нагревании с натрием не обнаруживает никакой склонности к образованию эфира, даже чрезвычайно легко этерифицирующийся

дифенилстирилкарбинол $\begin{array}{c} C_6H_5 \\ \diagup \\ C-CH=CH-C_6H_5 \\ \diagdown \\ C_6H_5 \\ | \\ OH \end{array}$ при кипячении с ме-

тиловым спиртом, содержащим небольшое количество Na-метилата, остается совершенно неизменным⁸. За исключением приведенных,

пока еще не вполне выясненных случаев, превращение спиртов в простые эфиры происходит всегда в присутствии катализаторов. Как катализаторы для процесса образования простых эфиров находят применение серная кислота, соляная кислота, органические сульфокислоты, затем фосфорная кислота⁹, мышьяковая кислота, борная кислота¹⁰, а также кислые и легко гидролизующиеся или диссоциирующие соли, как бисульфат калия¹¹, хлорное железо¹², четыреххлористое олово, фтористый бор¹³, хинолинхлоргидрат¹⁴ и др.

Из приведенных катализаторов чрезвычайно важную роль играет серная кислота. Реакция протекает в две фазы: сначала из спирта и серной кислоты выделяется вода и образуется алкилсерная кислота, затем последняя при более высокой температуре реагирует со второй молекулой спирта, образуя снова серную кислоту и эфир¹⁵, например:



При этом следует поддерживать такую температуру (около 138—140°), чтобы часть образующейся воды отгонялась с эфиром и серная кислота имела, таким образом, нужную для образования эфира концентрацию (около 60%)¹⁶. Добавка безводного сернокислого алюминия облегчает, по Сандерану¹⁷, образование эфира, которое начинается в этом случае уже при 110°. Сернокислый алюминий действует как катализатор, образуя промежуточную двойную соль этилсерной кислоты $(\text{SO}_4)_3 \text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

Так же действует сернокислый свинец¹⁸. Вышеописанный способ этерификации дает благоприятные результаты с метиловым, этиловым и пропиловым спиртами. Более высокомолекулярные спирты при этих условиях претерпевают почти всегда полное разложение с образованием олефинов¹⁹. В этих случаях, однако, этерифицирование часто хорошо удается при применении малых количеств концентрированной²⁰ или больших количеств умеренно разбавленной серной кислоты²¹.

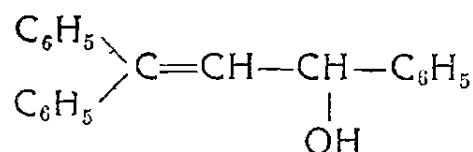
При полуторачасовом нагревании 108 г бензилового спирта с 2 мл гидрата $(\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O})$ до 130° количественно образуется бензиловый эфир²². Смешанные бензилалкиловые эфиры также легко могут быть получены нагреванием смеси соответствующих спиртов с 10% (объемным) гидрата $(\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O})$ до 125°. β-Фенилэтиловый спирт превращается при четырехчасовом кипячении с 5% по объему серной кислоты $(\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O})$ в ди-β-фенилэтиловый эфир с 80-процентным выходом; α-фенилэтиловый спирт при нагревании переходит главным образом в углеводороды; напротив, в результате 20-часового стояния при комнатной температуре с серной кислотой $(\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O})$, взятой в количестве одной трети от объема спирта, образуется ди-α-фенилэтиловый эфир с выходом 84%. Коричный спирт переходит в эфир при нагревании с борным ангидридом²³ до 100°. Для получения более высокомолекулярных алифатических эфиров спирт нагревают с незначительным количеством концентрированной или разбавленной серной кислоты до различных температур, причем концентрация серной кислоты регулируется само собой. С возрастанием молекулярного веса спирта количество необходимой серной кислоты уменьшается, при одинаковом же молекулярном весе вторичные спирты требуют меньших количеств серной кислоты, чем первичные. Получение циклогексилового эфира из циклогексанола не удается с разбавленной серной кислотой. Причина этого заключается в

том, что равновесие реакции $C_6H_{11} \cdot O \cdot C_6H_{11} \rightleftharpoons C_6H_{11} \cdot OH + C_6H_{11}$ сильно двинуто вправо. Нагреванием циклогексанола с 10% *p*-толуолсульфоновой кислоты до 170° (50 час.) под давлением можно получить циклогексильный эфир с выходом в 7,5%²⁴. Третичный бутилэтиловый эфир также получается при 4–5-часовом нагревании 33 частей третичного бутилового спирта, 66 частей этилового спирта и 2,5 мл концентрированной серной кислоты до 100° под давлением²⁵.

Легкость этерификации возрастает с основностью карбинола. Так, моно-ди-и триарилкарбинолы этерифицируются с возрастающей легкостью. Стирильная группа $C_6H_5-CH=CH-$ и аналогичные ей ненасыщенные группы оказывают в данном случае то же влияние, что и арильная группа. Бензиловый спирт уже на холоду переходит в дибензиловый эфир, если его оставить стоять 8 дней при комнатной температуре с 65%-ной серной кислотой, взятой в половинном объеме. Коричный спирт образует эфир при комнатной температуре в течение нескольких часов уже с $1/10$ или $1/15$ объема тригидрата серной кислоты²⁶.

Анисовый спирт переходит в дианизильный эфир уже при стоянии над серной кислотой или при встряхивании его эфирного раствора с бисульфитом натрия²⁷. Также чрезвычайно легко этерифицируется диметиламидобензиловый спирт. Очень легко превращаются в эфиры бензгидрол, дифенилалкилкарбинолы $(C_6H_5)_2C-OH$,

трифенил-карбинол, 1, 3, 3-трифенилаллиловый спирт

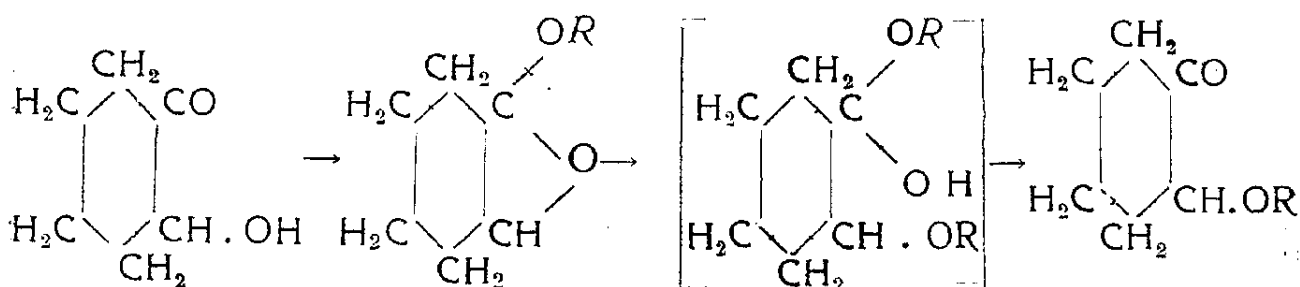


и аналогично построенные третичные спирты при обработке спиртом и небольшим количеством серной кислоты (2%) при комнатной температуре²⁸.

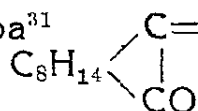
Чрезвычайно легко этерифицируются также оксикетоны. Так, бензоин при насыщении его раствора в метиловом или этиловом спирте газообразным хлористым водородом легко дает бензоин-метиловый или-этиловый эфир $C_6H_5-CH-CO-C_6H_5$ ²⁹,



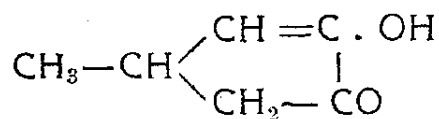
1,2-циклогексанолон переходит в этиловый эфир при кипячении в течение четверти часа с 7%-ным раствором соляной кислоты в этиловом спирте. У оксикетонов способность легко образовать эфиры обуславливается тем, что вначале образуются алкилциклоацетали (алкиллактолиды), которые могут быть изолированы при работе на холоду и которые при нагревании с алкогольной соляной кислотой переходят в изомерные эфиры оксикетонов³⁰:



Эфиры энолов. Энолы вообще не этерифицируются при обработке спиртом в присутствии минеральной кислоты. Исключение составляют некоторые оксиметиленпроизводные, как оксиметиленкамфара³¹



том и серной кислотой 4-метил-циклопентен—2-ол—1-он



Эфиры фенолов. Получение смешанных алифатически-ароматических эфиров прямой этерификацией фенолов спиртами в присутствии серной или соляной кислот имеет ограниченное применение. Сам фенол спиртовой серной кислотой этерифицируется только в очень незначительной степени³². Даже обладающая сильно выраженными кислотными свойствами пикриновая кислота, во многих отношениях похожая на карбоновые кислоты, остается совершенно неизменной при нагревании со спиртом и соляной кислотой даже до высокой температуры (150—200°)³³.

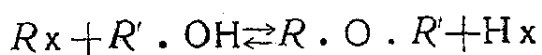
Исключение составляет флороглюцин, который спиртом и соляной кислотой переводится в ди-, частично даже в триалкиловый эфир³⁴. Необычайно легко проходит этерификация спиртом и соляной кислотой или спиртом и серной кислотой у некоторых фенолов нафталинового, антраценового и фенантренового ряда³⁵. При такой обработке фенол, резорцин, гидрохинон и пирогаллол не изменяются; в случае β-нафтола выход эфира достигает 40%, в случае α-антрола—70% и β-антрола почти 100% от теоретического³⁶.

Гидроксильные производные антрахинона не обнаруживают способности к легкой этерификации. Из 1,4-диоксинафталила можно легко получить моноалкильный эфир обработкой 18%-ной спиртовой соляной кислотой на холоду или 3%-ной спиртовой соляной кислотой при нагревании³⁷. Заместители в орто-положении к гидроксильной группе затрудняют этерификацию подобно тому, как и образование сложных эфиров карбоновых кислот³⁸.

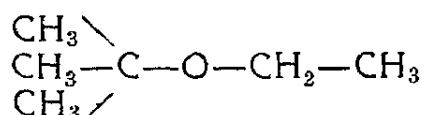
Моноарилловые эфиры глицерина могут быть получены в результате 10—20-часового нагревания 1 части фенола, 2 частей глицерина и 1 части безводного уксуснокислого натрия до 200—210°. Особенно легко реагируют О-крезол и оба нафтола, при которых выхода достигают 35—40%³⁹.

Чисто-ароматические эфиры. Непосредственное получение чисто-ароматических эфиров из фенолов удается только в очень небольшой степени. Например, фенол при нагревании с хлористым цинком переходит в ди-фениловый эфир $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ с выходом всего лишь 5—6%⁴⁰, β-нафтол при 7—8-часовом нагревании с 15—20-кратным количеством 50%-ной серной кислоты дает около 35% β₁β'-динафтилового эфира⁴¹. В случае α-нафтола выход еще меньше. Гладкое превращение β-нафтола в β₁β'-динафтиловый эфир происходит после 10-часового нагревания, с большим количеством бисульфата натрия, до 200—210°⁴².

б) Алкилирование с отщеплением галоидоводорода. При нагревании спирта с галоидным алкилом до 200° получаются эфир и галоидоводород, количества которых ограничиваются обратимостью реакции⁴³

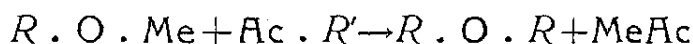


Связывая образующийся галоидоводород каким-либо третичным основанием, например, триэтиламином⁴⁴ или пиридином⁴⁵, удается довести реакцию до конца. Так, при пятичасовом нагревании до 100° 1 об'ема третичного бутилбромид, 1 1/2 об'ема триэтиламина и 2 1/2 об'ема абсолютного спирта образуется третичный бутилэтиловый эфир:



В случае третичных галоидных алкилов, атом галоида которых, как известно, связан очень непрочно, образование эфира происходит частично уже на холоду, частично же при умеренном нагревании. Бромиды реагируют легче, чем хлориды. Так, камфенхлоргидрат со спиртом при комнатной температуре почти мгновенно превращается в эфир камфенгидрата⁴⁶. Выход эфиров, вследствие образования под давлением отщепляющейся кислоты олефинов, сильно понижается. Однако, этому удастся в известной мере противодействовать добавлением тонко измельченного углекислого калия. Трифенил хлорметан и его гомологи и аналоги со спиртами уже на холоду моментально превращаются в соответствующие эфиры⁴⁷. Проводя реакцию в пиридиновом растворе, можно без затруднений получить трифенилкарбиновые эфиры даже таких чувствительных к кислотам спиртов, как глюкозиды и дисахариды⁴⁸.

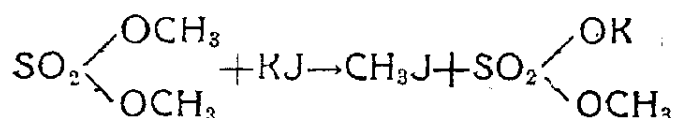
с) Алкилирование путем двойного замещения. Этот самый употребительный метод получения алкоксильных и ароксильных соединений основан на взаимодействии алколюлятов и фенолятов с нейтральными сложными эфирами неорганических кислот:



Из алколюлятов (и фенолятов) главным образом применяются соли щелочных металлов и серебра, из сложных эфиров—галоидные алкилы, диалкилсульфаты, эфиры арилсульфоновых кислот и соли алкилсерных кислот.

2. Алкилирование посредством галоидных алкилов

Взаимодействие галоидных алкилов со щелочным алколюлятами и фенолятами $R \cdot ONa + R'x \rightarrow R \cdot O \cdot R' + Naх$ со времени исследования его Вильямсоном⁴⁹ в течение долгого времени, пока оно не было частично вытеснено применением диалкилсульфатов, являлось классическим методом, по которому было получено большинство многочисленных алифатических и ароматических эфиров и алкоксильных соединений. Из галоидных алкилов главным образом применяются иодалкилы (иодистый метил) вследствие их большой реакционной способности, затем следуют бромалкилы, в особенности бромистый этил, и, наконец, хлоралкилы, которые за исключением бензилхлорида мало применяются в лабораториях, так как из-за их газообразного состояния реакцию необходимо вести в автоклаве; кроме того они менее пригодны для обменного разложения вследствие сравнительно небольшой подвижности хлора. При применении иодистого метила следует иметь в виду, что образующийся при реакции с щелочным алколюлятом иодистый калий или натрий легко может быть вновь переведен в иодистый метил посредством диметилсульфата:

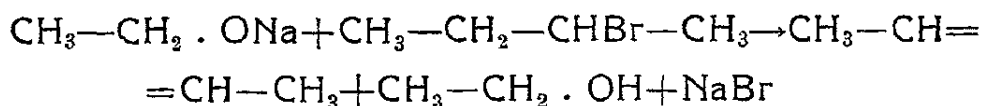


При нагревании с иодистым калием или, еще лучше, с иодистым натрием в спиртовом или ацетоновом растворе хлор- и бромалкилы переходят в иодалкилы. Поэтому добавлением иодалкила можно повысить небольшую реакционную способность хлор- и бромалкилов. При этом достаточно применить значительно меньше, чем молекулярное количество иодида (около $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ теоретического), так как он во время реакции постоянно регенерируется и его концентрация практически остается неизменной⁵⁰.

Реакционная способность галоидных алкилов зависит не только от галоида, но в значительной степени и от природы связанной с ним алкильной группы⁵¹. Очень пригодны для двойных замещений аллил- и бензил галогениды. Так же чрезвычайно реакционноспособен эпихлоргидрин⁵². Напротив, галоид, стоящий у С-атома с двойной связью, замещается с трудом.

Для получения алифатических эфиров или алкоксильных соединений нагревают щелочный алкоголь сухой, или в виде суспензии в индифферентном растворителе, или растворенный в избытке того же спирта⁵³ с галоидным алкилом на водяной бане с обратным холодильником или в закрытом сосуде. Вместо алкоголя с одинаковым результатом часто можно употреблять раствор едкой щелочи в соответствующем спирте⁵⁴. Взаимодействие алкоголей с галоид-алкилами может быть также проведено в жидком аммиаке⁵⁵. В этом и подобных случаях применяют алкоголь натрия, свободный от спирта, потому что эфир лишь с большим трудом отделяется от избыточного спирта. Обработка металлическим натрием обуславливает, вследствие желатинозной консистенции алкоголя, значительные потери. Третичные спирты удаляются нагреванием с калием, но не с натрием. При очистке эфиров нагреванием со щелочными металлами необходима осторожность, потому что многие эфиры в этих условиях распадаются уже при их точке кипения. Первичные спирты часто хорошо могут быть удалены обработкой порошкообразным безводным хлористым кальцием⁵⁶.

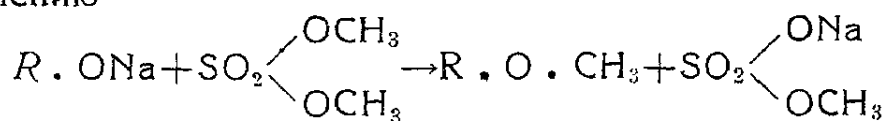
Часто некоторое затруднение представляет получение натриевого соединения, так как высокомолекулярные спирты, особенно вторичные и третичные, реагируют с натрием лишь с трудом. В этом случае полезно применять калий или жидкий сплав калия и натрия (2 части калия на 1 часть натрия), причем калий реагирует прежде натрия. При действии алкоголя натрия на галоидные соединения с большим числом углеродных атомов, особенно на такие, в состав которых входят вторичные или третичные жирные радикалы, кроме эфиров образуются с отщеплением галоидоводорода ненасыщенные соединения, причем реагирует эквивалентное количество алкоголя натрия с выделением спирта⁵⁷.



Поэтому при получении смешанных эфиров или алкоксильных соединений с вторичными или третичными алкогольными радикалами нужно обращать внимание на то, что вторичный или третичный радикал должен быть применен не в виде галоидного соединения, но в форме алкоголя. Так как скорость отщепления галоидоводорода больше всего у иодида, а меньше всего у хлоридов, то при алкилировании с высокомолекулярными галоидными алкилами часто выгоднее применять бромиды или хлориды, несмотря на их меньшую реакционную способность. В этих случаях температура реакции также должна быть возможно ниже.

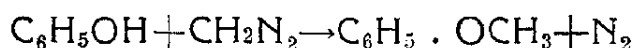
3. Алкилирование посредством диалкилсульфата

Диалкилсульфаты, в особенности диаметилсульфат, с тех пор как их ввели во всеобщее употребление Ульман и Веннер,⁵⁸ оказались превосходными алкилирующими средствами. Реакция протекает по уравнению

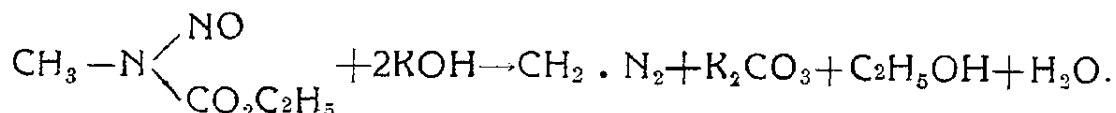


Диметилсульфат почти во всех случаях может при метилировании заменить иодистый метил. Перед последним, кроме большой дешевизны, у него имеется и то преимущество, что диметилсульфат имеет более высокую точку кипения (188°), а это во всех случаях допускает проведение метилирования в открытых сосудах. Кроме того, вследствие очень большой реакционной способности одной из двух метильных групп диметилсульфата метилирование происходит чрезвычайно быстро и в большинстве случаев почти количественно. Недостаток диметилсульфата заключается в его большой ядовитости, почему работа с ним требует большой осторожности. При сборке аппаратуры заботятся о том, чтобы выделяющиеся пары конденсировались и обезвреживались. При отравлении диметилсульфатом, как противоядие, рекомендуется двууглекислая сода. Так как эфир этот ресорбируется также и кожей, то следует избегать попадания его на кожу или платье. Кроме того места, на которые попал диметилсульфат, следует обмыть разлагающим его разбавленным аммиаком. Диметилсульфат применяют прежде всего для метилирования фенолов. Правда, алифатически связанные гидроксилы в отдельных случаях могут им также алкилироваться, однако, с небольшими выходами.

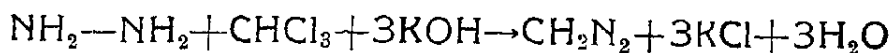
d) Алкилирование посредством алифатических диазосоединений. Фенолы с диазометаном дают метиловые эфиры⁵⁹



Реакция протекает в разбавленном, совершенно нейтральном растворе уже на холоду и потому весьма пригодна для метилирования чувствительных фенолов; выхода, как правило, почти количественные. Диазометан чрезвычайно ядовит, поэтому работа с ним требует осторожности. Метилирование проводится по большей части в эфирном растворе или суспензии; однако, оно протекает также гладко в спирте⁶⁰, хлороформе⁶¹, ацетоне⁶² и других индифферентных растворителях⁶³. Вследствие большой нестойкости диазометана, он должен каждый раз получаться свежим из нитрозометилуретана перегонкой с раствором едкого кали в метиловом спирте



Если желательно провести метилирование в каком-либо другом растворителе, нитрозометилуретан разлагают концентрированным раствором бутилата или гликолята натрия, причем целесообразно пропускать слабую струю азота, так как неразбавленный диазометан склонен к взрыванию. Несложный метод получения диазометана был дан Штаудингером и Купфером⁶⁴. Он основан на взаимодействии гидразина с хлороформом и едким кали:



Однако выхода диазометана по этому способу очень небольшие. Определение содержания диазометана в растворах производится по Маршаллу и Акри, титрованием эфирным раствором бензойной кислоты⁶⁵.

Растворы диазометана в эфире, спирте и ацетоне сохраняются при 0° довольно долго, в том случае, конечно, когда применяемый растворитель хорошо очищен. Медленный распад диазометана происходит также и в чистом растворителе, причем по большей части, так же как и при медленно протекающем метилировании, выделяются хлопья полиметилена $(\text{CH}_2)_x$ ⁶⁶. С опыты ускорения метилирования диазометаном путем прибавления меди или аморфного бора привели только к ускорению распада диазометана⁶⁷.

Спиртовые гидроксильные группы диазометаном вообще не метилируются⁶⁸.

Диазометан не действует на бензиловый спирт, бензгидрол, трифенилкарбинол и бензоин, между тем как гликоль реагирует с диазометаном⁶⁹. Крахмал, лигнин и инулин в эфирном растворе метилируются диазометаном довольно глубоко, причем добавление нескольких капель воды значительно ускоряет реакцию⁷⁰. В то время как алифатические спирты с диазометаном вообще не реагируют, энольные формы таутомерных соединений метилируются так же, как и фенолы. Поэтому диазометан является часто употребляющимся реактивом для получения труднодоступных эфиров энолов. Иногда выгоднее, а также и удобнее, метилировать диазометаном в момент его образования, т. е. применять смеси нитрозометилуретана и щелочи⁷¹.

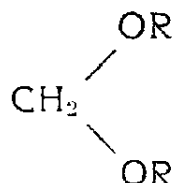
Так же, как диазометан, реагируют и остальные алифатические диазосоединения, конечно, с различной легкостью.

Как видно из приведенного обзора многочисленных методов получения простых эфиров, все они малопригодны, а порой совсем непригодны для синтеза простых эфиров разнообразных гликолей, как-то: предельных и непредельных, устойчивых и неустойчивых, двупервичных, двувторичных, двутретичных и смешанных и т. п.

Это и является главной причиной недостаточного изучения простых эфиров гликолей. Это обстоятельство побудило нас приложить усилия к выработке новых доступных методов получения вышеназванных соединений. Как будет ясно из дальнейшего, такие методы нами найдены и окончательно проработаны. С помощью этих методов нам удалось синтезировать большое количество новых, никем не полученных до сих пор, простых эфиров гликолей и изучить их свойства.

Глава I

I. Синтез и исследование простых эфиров метиленгликоля

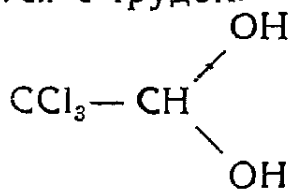


Первым членом гомологического ряда гликолей является метиленгликоль $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$. За исключением немногих случаев, обычно,

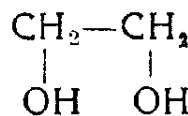
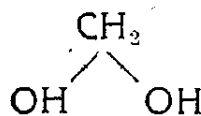
две гидроксильные группы не могут оставаться у одного и того же углеродного атома. Поэтому еще и до сих пор никому не удавалось выделить метиленгликоль в чистом виде. Однако, он может существовать в виде водного раствора. А. Zimmerli⁷³, исследуя дробную перегонку водных растворов формальдегида, показал, что когда достигается определенная концентрация раствора, то перегоняется продукт, состав которого приблизительно соответствует составу метиленгликоля. Это делает вероятным существование метиленгликоля в растворе и в форме паров. За существование этого соединения в растворе говорит и то, что при извлечении эфиром приблизительно 30%-ных растворов формальдегида в специальном аппарате, было получено масло, содержание формальдегида в котором составляет 58%, что очень близко к требуемому для метиленгликоля значению 62,5%. Однако, следует отметить, что все дальнейшие попытки выделить это соединение в чистом виде потерпели неудачу и остается невыясненным, может ли оно существовать в чистом виде.

Полученное масло в воде и в ацетоне растворяется легко, а в эфире и в бензоле—лишь в ограниченном количестве. Охлаждение не дает хорошо кристаллизующегося вещества,—оно дает лишь мазеподобные продукты, которые не имеют резкой точки плавления.

Метиленгликоль одновременно называется гидратом формальдегида. То обстоятельство, что хлоральгидрат кристаллизуется, давало основание предполагать, что гидрат формальдегида также хорошо кристаллизуется и может быть таким путем очищен. Однако, свойства этого масла соответствуют свойствам этиленгликоля, который обладает такой же растворимостью, маслообразен и кристаллизуется с трудом.



Хорошо кристаллизуется



Плохо кристаллизуется

Хотя метиленгликоль в чистом виде неустойчив, но зато его пол-

ные эфиры, $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$, обладают достаточной прочностью. Простые

эфиры метиленгликоля одновременно являются производными гид-

рата формальдегида $\text{H} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \end{array}$. Поэтому они обычно называются ацеталами формальдегида.

Ацетали формальдегида, как и ацетали других альдегидов, изучены совершенно недостаточно. Одной из причин, препятствующих широкому исследованию ацеталей, является отсутствие подходящих методов синтеза их разновидностей.

В данной главе предлагается новый удобный метод синтеза ацеталей почти всех типов.

Новый метод синтеза ацеталей (эфиров метиленгликоля)

Вследствие устойчивости ацеталей по отношению к щелочным реагентам и способности при помощи разбавленных кислот легко превращаться в альдегиды или соответственные кетоны, ими очень часто пользуются, особенно в исследовательских лабораториях, вместо свободных чувствительных альдегидов или кетонов. Например, Wohl⁷³ еще в 1888 г., с целью синтеза аминокальдегида

$\text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array} \text{NH}_2$, действовал аммиаком на монохлорацеталь $\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \\ | \text{Cl} \end{array}$

Ацетали приобретают особенно большое значение при синтезе ароматических альдегидов действием галоидопроизводных аце-

талей $\text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{OR} \\ \diagdown \text{OR} \\ | \text{Br} \end{array}$ на ароматические углеводороды⁷⁴ в присутствии,

конечно, соответствующих катализаторов. Они могут быть получены конденсацией альдегидов со спиртами. Однако, эта конденсация без катализатора проходит очень вяло и неполностью. Поэтому способ этот, найденный Гейтером⁷⁵, имеет небольшое значение для практического получения ацеталей одноатомных спиртов.

Э. Фишер и Гиббс⁷⁶ нашли лучшие средства для превращения альдегидов алифатического и ароматического рядов в ацетали. Для

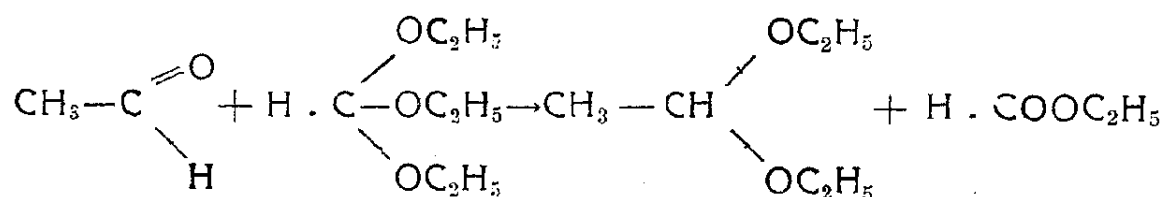
этой цели они брали в качестве катализатора ничтожное количество хлористого водорода в виде раствора в данном спирте.

Кроме хлористого водорода, как катализаторы, применяются соли металлов, которые или вследствие гидролиза или вследствие образования комплексных солей растворяются в воде или алкоголе с кислой реакцией⁷⁷, например: CaCl_2 ; CaBr_2 ; MgCl_2 ; FeCl_3 ; NH_4Cl и т. д. Правда, присутствие катализаторов значительно увеличивает выход ацеталей. Однако, полного ацеталирования здесь, так же как и при образовании сложных эфиров, не происходит вследствие обратимости реакции.

Исследования, направленные к тому, чтобы улучшить выход ацеталей удалением образующейся воды, до сих пор дали лишь незначительные результаты и носят частичный характер. Например, при получении нисших членов ацеталей, где применяемые альдегиды и спирты способны смешиваться с водой, выход ацетала может быть до некоторой степени повышен в том случае, если в реакционную смесь добавить достаточное количество хлористого кальция, чтобы выделился водный слой, но все же и эти варианты не могут довести реакцию до конца.

Впрочем, нужно отметить, что скорость образования ацеталей и наступающее равновесие между альдегидом, спиртом и ацеталем в значительной степени зависят от природы спирта и альдегида⁷⁸.

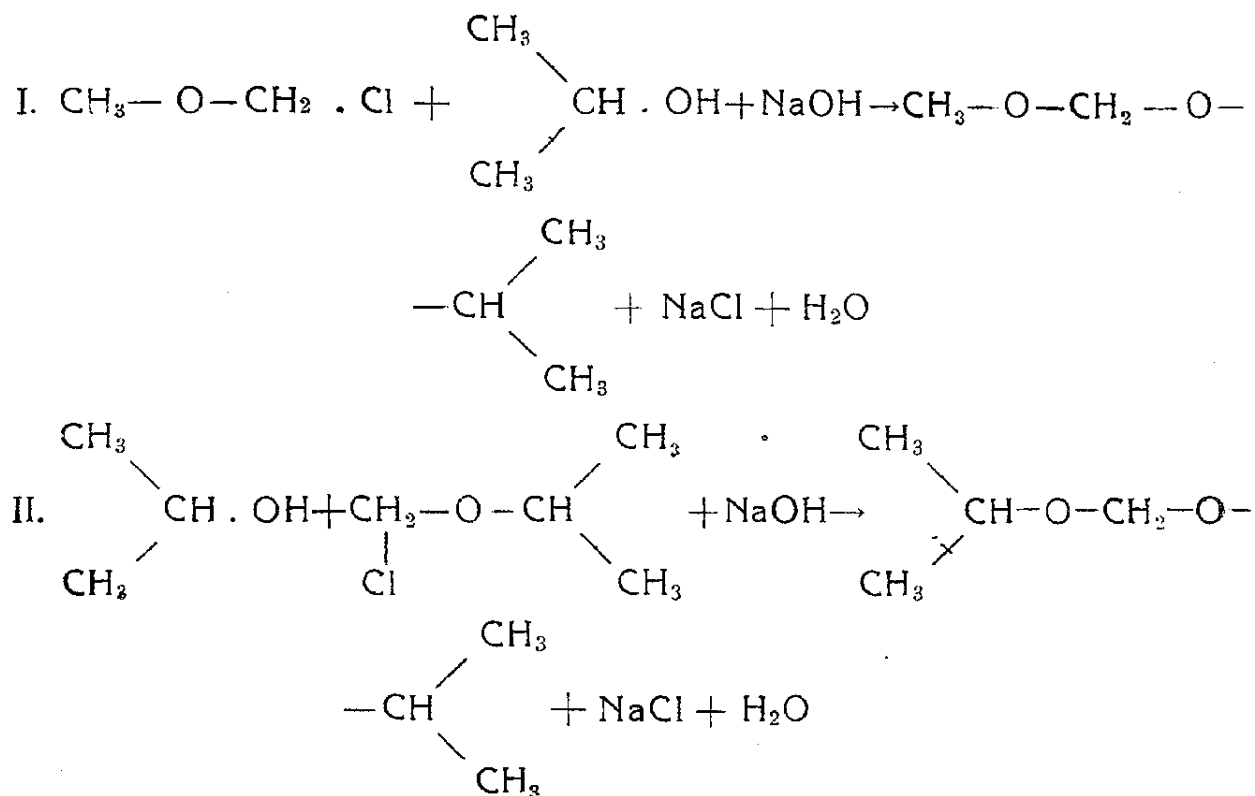
Практика показывает, что скорость ацеталирования и количество образовавшегося ацетала не идут параллельно друг с другом, а именно: хотя скорость ацеталирования третичных и вторичных спиртов больше, чем у первичных спиртов, но количество образовавшегося ацетала значительно меньше. Например, если процент ацетала в равновесии для бутилацетала выражается 92,86, то для третичнобутилацетала он выражается лишь в размере 32,2. Из-за этого существующие методы синтеза ацеталей действием спиртов на альдегиды и кетоны, даже в присутствии катализаторов, не дают удовлетворительного выхода. Эти методы непригодны и для синтеза ацеталей α,β -непредельных альдегидов и спиртов⁷⁹. Из методов косвенного получения ацеталей можно указать способ Л. Клейзена⁸⁰, основанный на действии эфиров ортомуравьиной кислоты на альдегиды и кетоны:



В случае синтеза ацетала вторичных и третичных спиртов по методу Клейзена, нужно будет брать, как исходный продукт, ортомуравьиный эфир, соответствующий вторичным и третичным спиртам. В виду того, что ортомуравьиный эфир, соответствующий даже первичным спиртам, получается с низкими выходами (например, по данным Roesse⁸¹, выход этилового эфира ортомуравьиной кислоты достигает лишь 30%), то и метод Клейзена не будет подходящим для синтеза ацеталей из вторичных и третичных спиртов.

С целью исследования ацеталей вторичных и третичных спиртов с разветвленными радикалами, мы попытались разработать удобный метод их получения. Оказывается, что эти ацетали с разветвленными радикалами легко синтезируются действием α -хлор-

эфиров на соответствующие спирты в присутствии NaOH. Реакция протекает по следующей схеме:



Выход ацеталей количественный.

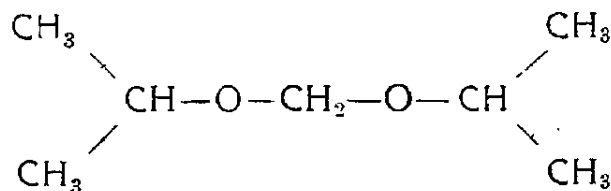
Предложенный нами метод пригоден для получения самых разнообразных эфиров метиленгликоля (ацеталей формальдегида).

При помощи этого метода нам удалось получить ряд индивидуальных ацеталей формальдегида, которые до настоящего времени не были изучены. Сюда относятся: ацетали формальдегида смешанного типа, а также ацетали, соответствующие одновременно одноатомным и многоатомным спиртам. Этот метод также пригоден для синтеза ацеталей формальдегида простого типа.

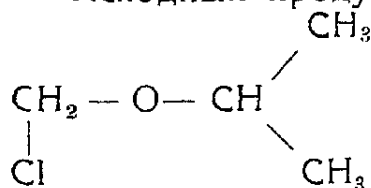
В виду того, что эти соединения (насколько нам известно) в литературе не описаны, мы считаем необходимым привести точно рецептуру их получения и их физические константы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез диизопропилацетала формальдегида (Диизопропиловый эфир метиленгликоля)



Исходный продукт α -хлорметилизопропиловый эфир



был приготовлен пропусканием сильного тока

хлористого водорода через смесь 330 г изопропилового спирта с температурой кипения 80–82° С и 115 г продажного формалина в

течение 6 часов. При этом хлорэфир образуется в виде верхнего слоя, который был отделен от нижнего, просушен с хлористым кальцием и очищался перегонкой.

Для синтеза диизопропилового метилаля было взято 120 г изо-пропилового спирта с температурой кипения 80—82° С, и в нем растворили 56 г порошкового едкого натра.

Реакционная смесь помещалась в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой. Затем колба охлаждалась охлаждающей смесью (соль + лед) до —12°, и при непрерывном перемешивании через капельную воронку по каплям прибавлялось 108 г α-хлоризопрпилового эфира с температурой кипения 102°С, очищенного фракционированной перегонкой.

Прибавление хлорэфира продолжалось около 30 минут.

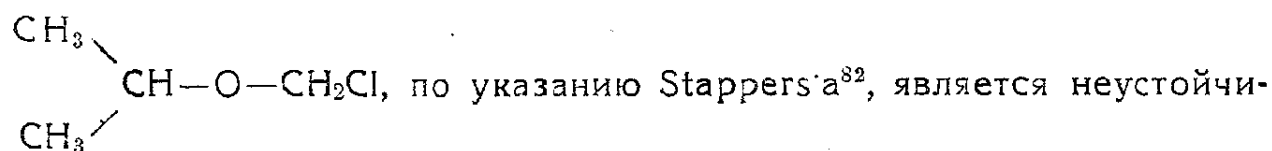
По мере прибавления хлорэфира из реакционной смеси выпадают обильные белые осадки. По окончании прибавления смесь продолжала смешиваться механической мешалкой, однако, без охлаждения при обыкновенной температуре еще 1 час. Затем продукт реакции, отделенный от осадка, промывался несколько раз холодной водой. По просушивании прокаленным поташом получены 120 г жидкости, которая была подвергнута фракционированной перегонке через игольчатый дефлегматор ($h=50$ см); при этом были получены следующие фракции:

- I. 101—115° 40 г
- II. 115—121° 65 „
- III. 121—141° 14 „

Путем повторной перегонки из фракций I и II было выделено 100 г диизопропилового ацетала формальдегида с температурой кипения 118—119° С, а из фракции III было выделено еще 6 г диизопропилового метилаля.

Выход—80% от теоретического.

Следует отметить, что выход диизопропилового ацетала формальдегида сильно зависит от качества хлорэфира, взятого для реакции. Чтобы очищать хлорэфир от других примесей, после его получения часто бывает необходимо подвергать его фракционированной перегонке. Однако, хлорметилизопропилсый эфир



вым продуктом и даже при стоянии частично разлагается. Следовательно, свежесть этого хлорэфира и степень осторожности при его очистке могут влиять на выход получаемого диизопропилового метилаля. На самом деле, мы при разных опытах получали разные выходы, часто варьирующие около 80%, а иногда доходящие до 85% от теоретического. Лучший выход всегда наблюдался при употреблении свежего хлорэфира, очищенного перегонкой в вакууме и при осторожном ведении реакции.

Были определены физико-химические константы полученного диизопропилового метилаля.

Определение молекулярного веса

0,1257 г вещества; 21,4743 г бензола; $\Delta t = 0,23$

Найдено $M = 130,2$

$C_7H_{16}O_2$ Вычислено $M = 132$

Определение уд. веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,8195$ $n_D^{20} = 1,3860$

Найдено $MR = 37,817$

$C_7H_{16}O_2$ Вычислено $MR = 37,812$

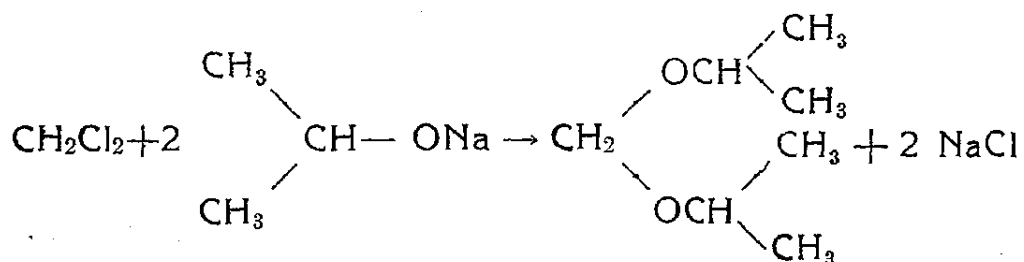
А н а л и з

0,1321 г вещества, 0,3067 г CO_2 и 0,1483 г H_2O

Найдено % C = 63,320 и % H = 12,410

$C_7H_{16}O_2$ Вычислено % C = 63,636 и % H = 12,121

Диизопропиловый ацеталь формальдегида впервые был синтезирован Arnhold'ом⁸³ действием на метиленхлорид изопропилатом натрия по схеме:



Автор дает этому ацеталю лишь следующие константы: температура кипения $118^\circ C$, $d = 0,831$ при $20^\circ C$.

Как видно, температура кипения нашего продукта совпадает с данным Arnhold'a. Однако уд. вес значительно отличается. Для выяснения причины такого расхождения мы решили повторить опыт Arnhold'a. Оказывается, что диизопропиловый ацеталь формальдегида, полученный по методу Arnhold'a, после повторной перегонки имеет следующие константы: $d_{20}^{20} = 0,8197$, температура кипения $118-119^\circ C$, $n_D^{20} = 1,3860$.

Следовательно, уд. вес диизопропилового ацеталя 0,831 при 20° , как это указано в справочнике Beilstein'a, по Arnhold'у неверен, и его следует считать $d_{20}^{20} = 0,8195$.

Диизопропиловый ацеталь формальдегида представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с эфирным запахом. В воде не растворяется, хорошо растворяется в эфире, бензоле, бензине, спирте.

II. Синтез ацеталей формальдегида смешанного типа

(Полные простые эфиры метиленгликоля)

Целью настоящей работы являлась, с одной стороны, проверка предложенного нами метода на многих примерах, а с другой — исследование ацеталей, соответствующих формальдегиду и первичным,

вторичным, третичным спиртам, подробно неизученных до сих пор в силу трудности их получения. Почти все изученные до сих пор

ацетали формальдегида с общей формулой $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OR} \\ \text{OR} \end{matrix}$ соответствуют

первичным спиртам. Что же касается ацеталей формальдегида, соответствующих вторичным и особенно третичным спиртам, то они совершенно не изучены. С другой стороны, существующие методы синтеза ацеталей, предложенные Гейтером⁸⁴, Э. Фишером и Гиббе⁸⁵, Л. Клейзенем⁸⁶, непригодны для синтеза ацеталей формальдегида

смешанного типа $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OR}_1 \\ \text{OR}_2 \end{matrix}$. Вот почему последние до сих пор ос-

тались неизученными. Предложенный же нами новый метод синтеза ацеталей, как это было сообщено ранее, дает возможность синтеза ацеталей формальдегида почти всех типов, т. е. как смешанного типа, так и ацеталей, соответствующих вторичным и третичным спиртам.

Ацетали формальдегида, как полные простые эфиры гликоля, являются более сильно полярными, чем простые эфиры одноатомных спиртов. Поэтому растворяющая способность у них должна быть гораздо сильнее, чем у последних.

Например, диметилацеталь формальдегида прекрасно растворяет нитроцеллюлозу даже без участия спирта⁸⁷.

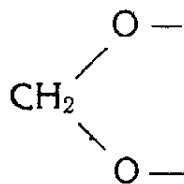
Эти ацетали, кроме прекрасной растворяющей способности, обладают приятным и более нежным запахом, подобно полным эфирам этиленгликоля, и поэтому они могут найти широкое применение в промышленности синтетических смол, пластмасс, эфиров целлюлозы, душистых веществ и т. д.

С другой стороны, по литературным данным⁸⁸, диметилый аце-

таль формальдегида $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{matrix}$ обладает сильным наркотическим

свойством, что говорит о целесообразности исследования этих ацеталей с целью нахождения эффективных медицинских препаратов.

Детальное исследование ацеталей формальдегида важно еще потому, что многие природные душистые вещества и ценные алколы содержат в своих молекулах метилендиокси-группу



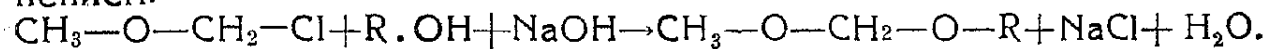
В данной работе описывается синтез ацеталей формальдегида, полученных при взаимодействии α -хлордиметилового эфира $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ с различными одноатомными предельными спиртами,

как-то: этиловым, пропиловым, н-бутиловым, третично-бутиловым,

н-октиловым спиртами в присутствии порошкового едкого натрия при температурах 10-12° ниже нуля.

Как показали наши опыты, реакция между α-хлорметиловым эфиром и спиртами в указанных условиях происходит очень быстро с выделением большого количества тепла и осаждением хлористого натрия в виде белого осадка.

Реакцию синтеза ацеталей формальдегида можно выразить уравнением:

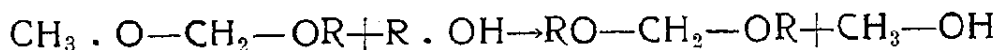


Однако, следует отметить, что в случае избытка спирта, взятого для реакции, и долгого перемешивания реакционной смеси всегда происходит замена метоксильной группы ацетала формальдегида, полученного в результате реакции второй алкоксильной группой от того же спирта.

Таким образом в результате реакции мы имеем дело с двумя ацеталами формальдегида, т. е. наряду с получением смешанного ацетала с различными алкильными радикалами, как основного продукта реакции, получается также простой ацеталь с одинаковыми алкоксильными группами в виде побочного продукта реакции.

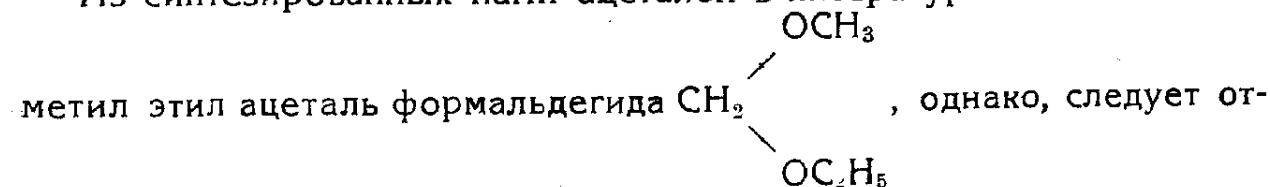
Это явление обнаруживается при действии α-хлорметилового эфира на все указанные спирты.

Очевидно, это происходит в результате дальнейшего алкоголиза полученных смешанных ацеталей, хотя среда реакции является в основном щелочной, например:



Все синтезированные нами ацетали формальдегида—жидкости с приятным цветочным запахом. Низшие представители их частично растворяются в воде, а высшие члены в воде не растворяются и легче ее, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Из синтезированных нами ацеталей в литературе описан только

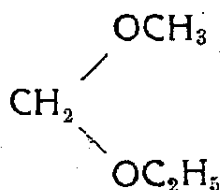


метить, что исследование его нельзя считать достаточным, так как, хотя он был синтезирован Henry de Senne⁸⁹, но не был достаточно исследован. Автор указывает, что эта жидкость с температурой кипения 67°, и больше никаких данных о физико-химических константах не приводит.

Что касается остальных ацеталей формальдегида, указанных ниже, то имеется основание считать, что они синтезируются впервые.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез метил, этил ацетала формальдегида (Метиловый, этиловый эфир метиленгликоля)



14 г едкого натра в виде порошка были растворены в 60 г абсолютного этилового спирта. Смесь помещалась в круглодонную

колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой со ртутным загвором. Затем реакционная смесь охлаждалась до 12° ниже нуля, путем погружения реакционной колбы в охлаждающую смесь (соль+лед).

После охлаждения, к реакционной смеси через капельную воронку по каплям прибавлялось 20 г свежее-приготовленного и очищенного α -хлорметилового эфира с температурой кипения 59—50°. Прибавление α -хлорэфира продолжалось в течение 25 минут при непрерывном перемешивании механической мешалкой. При прибавлении α -хлорэфира к щелочно-спиртовой смеси происходило сильное выделение теплоты. При повышении температуры охлаждающей смеси до 0° обнаружилось разложение α -хлорэфира с образованием густого дыма в реакционной колбе. По мере прибавления α -хлорэфира образуется обильный белый осадок.

После прибавления хлорэфира перемешивание реакционной смеси продолжалось еще 25 минут.

По окончании реакции содержимое колбы фильтровалось через складчатый фильтр. При этом было получено 54 г жидкости светложелтого цвета. Проба Beilstein'a на хлор показывает отсутствие его в полученной жидкости.

Жидкость подвергалась фракционированной перегонке через игольчатый дефлегматор ($h=54$ см) и получались следующие фракции:

- I. 61—72° 14 г
- II. 72—76° 6 „
- III. 76—78° 30 „
- IV. Остаток 2,5 „

В результате повторной перегонки из фракций I и II выделено 18 г подвижной жидкости с температурой кипения 63°. Выход составляет 80% теоретического, считая на израсходованный хлорэтиловый эфир. Неизрасходованный, взятый в избыток этиловый спирт регенерируется (фр. III).

Исследование фракции с температурой кипения 63°

При детальном исследовании оказалось, что эта фракция является искомым метил этил ацеталем формальдегида.

Были определены физико-химические константы ацетала.

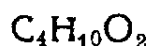
Определение удельного веса и рефракции

$$d_4^{20}=0,8241$$

$$d_{20}^{20}=0,8253$$

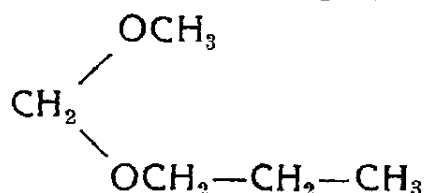
$$n_D^{20}=1,3650$$

$$\text{Найдено } MR=24,400$$



$$\text{Вычислено } MR=23,958$$

2. Метил, н-пропил ацеталь формальдегида (Метиловый, н-пропиловый эфир метилен гликоля)



В 60 г н-пропилового спирта с температурой кипения 97° были растворены 14 г едкого натра в виде порошка. После охлаждения реакционной смеси до 10° ниже нуля постепенно, по каплям, через

капельную воронку было прибавлено к ней в течение 30 минут 20 г очищенного α -хлорметилового эфира. Прибавление хлорэфира сопровождалось непрерывным перемешиванием механической мешалкой. После прибавления хлорэфира перемешивание продолжалось еще 30 минут.

Конец реакции легко определяется по исчезновению характерного острого запаха α -хлорметилового эфира в реакционной смеси. По окончании реакции выделившийся осадок был отфильтрован от жидкости и получено 50 г желтоватой жидкости. После просушивания глауберовой солью жидкость была подвергнута фракционированной перегонке через игольчатый дефлегматор и были получены следующие фракции:

- I. 79—89° 2 г
- II. 89—95° 20 „
- III. 95—98° 20 „

Исследование фракции 89—95°

После повторной перегонки этой фракции было выделено 18,5 г прозрачной жидкости с температурой кипения 92—93°, которая оказалась искомым ацеталем. Выход 70% (от теоретического). Были определены физико-химические константы этого ацетала.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,123 г вещества; 18,22 г бензола; $\Delta t = 0,353$

	Найдено	$M = 97,68$
$C_5H_{12}O_2$	Вычислено	$M = 104$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{20} = 0,8256$ $n_D^{20} = 1,3826$

$d_{20}^{20} = 0,8269$	Найдено	$MR = 29,37$
$C_5H_{12}O_2$	Вычислено	$MR = 28,576$

Анализ

0,1392 г вещества; 0,2921 г CO_2 ; 0,1458 г H_2O

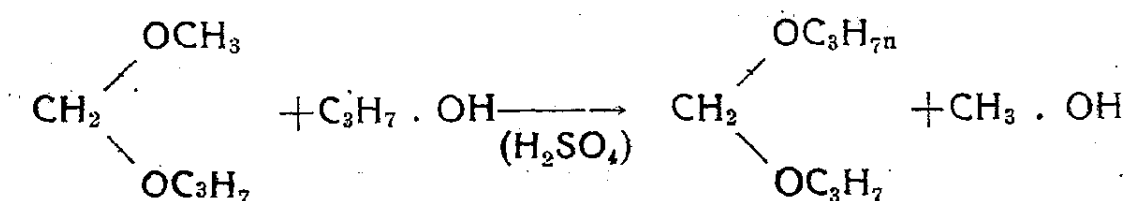
Найдено % C=57,22; %H=11,72

$C_5H_{12}O_2$ Вычислено % C=57,69; %H=11,53

Метил этил ацеталь формальдегида (метиловый, этиловый эфир метиленгликоля) представляет собой прозрачную подвижную жидкость с приятным цветочным запахом. В воде почти не растворяется и легче ее. Хорошо растворяется в спиртах, эфирах, бензоле и других органических растворителях.

С целью доказательства строения этого ацетала мы проводили алкоголиз его.

Алкоголиз метил пропил ацетала формальдегида с н-пропиловым спиртом



В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, было взято 40 г н-пропилового спирта, содержащего 2,5 мл концентрированной серной кислоты, и туда же было прибавлено 8 г метил, этил ацетата формальдегида. Смесь нагревалась на водяной бане при температуре 40—50°, при непрерывном перемешивании в течение 6 часов. Потом реакционная смесь нейтрализовалась раствором соды до удаления серной кислоты.

Продукты реакции экстрагировались эфиром, а эфирная вытяжка сушилась глауберовой солью. По удалении эфира осталась жидкость, которая была подвергнута фракционированной перегонке через дефлегматор.

I.	80—95°	3,5 г
II.	95—100°	30 „
III.	100—120°	2 „
IV.	120—145°	6 „

Фракция с температурой кипения 120—145°

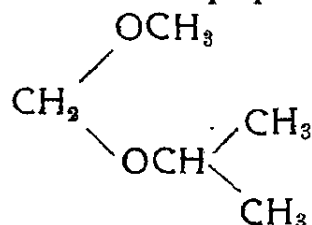
В результате повторной перегонки этой фракции было получено 4 г жидкости с температурой кипения 138—141° и уд. весом $d_4^{15} = 0,8261$, которая оказалась дипропилацеталем формальдегида.

В литературе за этим ацеталем числятся следующие константы:

Т-ра кипения	Уд. вес
По Arnhold ⁹⁰ 137,2°	$d = 0,8345$ при 20°
По Favre ⁹¹ 140,5°	$d_4^{15} = 0,8270$

Таким образом, в результате алкоголиза в кислой среде происходила замена метокси-группы (CH_3O) на пропокси-группу ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$).

3. Метил, изопропил ацеталь формальдегида (Метил, изопропиловый эфир метилен гликоля)



14 г едкого натра в порошке боли растворены в 50 г изопропилового спирта с температурой кипения 80—82°. После охлаждения реакционной смеси до —10° было прибавлено 20 г очищенного α -хлорметилового эфира, при непрерывном перемешивании в течение 20 минут. После прибавления хлорэфира перемешивание продолжалось еще 20 минут. Продукты реакции в дальнейшем обрабатывались точно так же, как было описано в предыдущих опытах. В результате были получены следующие фракции:

I.	75—84°	25 г
II.	84—95°	8,5 „
III.	95—125°	2 „

Исследование фракции с температурой кипения 84—95°

Путем повторной перегонки из этой фракции было выделено 7 г жидкости с температурой кипения 85—87°. Детальное исследование показало, что она является искомым ацеталем.

Были определены физико-химические константы ацетала.

Определение молекулярного веса криоскопически
в бензоле

0,142 г вещества; 17,722 г бензола; $\Delta t=0,404$

Найдено $M=100,95$
 $C_5H_{12}O_2$ Вычислено $M=104$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20}=0,8247$

$d_4^{20}=0,8231$

$n_D^{20}=1,3768$

Найдено $MR=29,03$
 $C_5H_{12}O_2$ Вычислено $MR=28,576$

А н а л и з

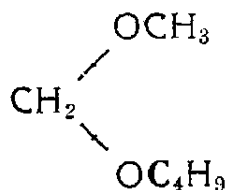
0,0914 г вещества; 0,1921 г CO_2 ; 0,963 г H_2O

Найдено % C=57,31; % H=11,79

$C_5H_{12}O_2$ Вычислено % C=57,69; % H=11,53

Метил, изопропил ацеталь формальдегида представлял собой подвижную жидкость с приятным цветочным запахом.

4. Метил-н-бутилацеталь формальдегида
(Метил-бутиловый эфир метиленгликоля)



14 г едкого натра в виде порошка были растворены в 60 г бутилового спирта с тем. кип. 117° . После охлаждения реакционной смеси до $10-12^\circ$ ниже нуля были прибавлены 20 г свежего α -хлорметилового эфира в течение 25 минут. Реакция проводилась механическим перемешиванием смеси.

После обычной операции были получены следующие фракции:

- I. $82-115^\circ$ 5 г
- II. $115-118^\circ$ 25 "
- III. $118-120^\circ$ 15 "
- IV. $120-170^\circ$ 3 "

Исследование фракции с температурой кипения $118-120^\circ$

Эта фракция оказалась искомым ацеталем. Были определены физико-химические константы ацетала.

Определение молекулярного веса криоскопически
в бензоле

0,1331 г вещества; 19,57 г бензола; $\Delta t=0,303$

Найдено $M=114,9$
 $C_6H_{14}O_2$ Вычислено $M=118$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{22}=0,8188$

$d_{20}^{22}=0,8200$

$n_D^{20}=1,3973$

Найдено $MR=34,740$
 $C_6H_{14}O_2$ Вычислено $MR=33,194$

А н а л и з

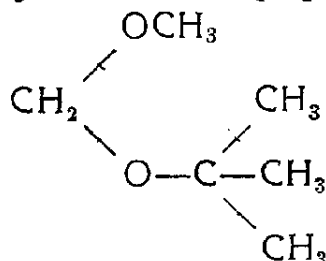
0,1319 г вещества; 0,2952 г CO_2 ; 0,1426 г H_2O

Найдено % C=61,03; %H=12,1

$C_6H_{14}O_2$ Вычислено %C=61,017; %H=11,86.

Метил, бутил ацеталь формальдегида представляет собой нерастворимую в воде жидкость с приятным запахом.

5. Метил, третично-бутил-ацеталь формальдегида (Метил, третично-бутиловый эфир метилен гликоля)



14 г едкого натра в порошке растворялись в 60 г третично-бутилового спирта с температурой кипения $80-82^\circ$. После охлаждения реакционной смеси до -10° прибавлялось 20 г α -хлорметилового эфира при непрерывном перемешивании в течение 20 минут. После обычных операций были получены следующие фракции:

- I. $80-90^\circ$ 20 г
- II. $90-95^\circ$ 12 „
- III. $95-102^\circ$ 1,5 „

Исследование фракции с температурой кипения $90-95^\circ$

Эта фракция оказалась искомым ацеталем. Были определены физико-химические константы.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,129 г вещества; 18,62 г бензола; $\Delta t=0,305$

Найдено $M=116,3$

$C_6H_{14}O_2$ Вычислено $M=118,0$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{25}=0,8095$

$n_D^{25}=1,3910$

$d_{20}^{25}=0,8110$

Найдено $MR=34,640$

$C_6H_{14}O_2$ Вычислено $MR=33,194$

А н а л и з

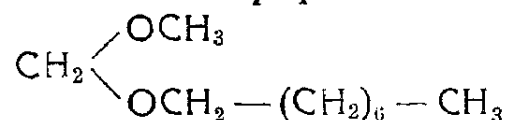
0,1442 г вещества; 0,3223 г CO_2 ; 0,1543 г H_2O

Найдено %C=60,95; %H=11,97

$C_6H_{14}O_2$ Вычислено %C=61,017; %H=11,86

Метил, третично-бутил-ацеталь формальдегида представляет собой жидкость с приятным запахом.

6. Метил-октилацеталь формальдегида (Метил-октиловый эфир метилен гликоля)



14 г едкого натра в виде порошка растворялось в 60 г н-октилового спирта. После охлаждения до -11° прибавлялось 20 г α -хлорметилового эфира. После обычных операций были получены следующие фракции:

- I. $196 - 204^\circ$ 20 г
- II. $204 - 226^\circ$ 18 „
- III. $226 - 308^\circ$ 0,7 „
- IV. $308 - 310^\circ$ 4 „ (диоктилацеталь формальдегида).

После повторной перегонки из фракций I и II было выделено 21,5 г жидкости с т-рой кипения $204 - 210^\circ$.

Исследование фракции с температурой кипения $204 - 210^\circ$

Эта фракция является искомым ацеталем. Были определены физико-химические константы.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,172 г вещества; 20,23 г бензола; $\Delta t = 0,258$

Найдено $M = 168,7$

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$

Вычислено $M = 174$.

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{20} = 0,8387$

$n_D^{20} = 1,4228$

$d_{20}^{20} = 0,8398$

Найдено $MR = 52,79$

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$

Вычислено $MR = 51,666$

Анализ

0,1711 г вещества; 0,4296 г CO_2 ; 0,1972 г H_2O

Найдено %C = 68,48; %H = 12,9

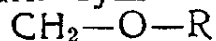
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_2$

Вычислено %C = 68,97 %H = 12,64

Метил, октил ацеталь формальдегида представляет собой масляобразную жидкость с приятным запахом.

III. Синтез ацеталей формальдегида с помощью менее устойчивых хлорэфиров

В предыдущих параграфах был предложен новый удобный метод синтеза ацеталей, соответствующих первичным, вторичным и третичным спиртам. Сущность этого метода заключается в действиях



α -хлорэфиров



на спирты в присутствии щелочи при низ-

ких температурах. В качестве щелочи нами был взят порошковатый едкий натрий.

Указанный метод синтеза ацеталей всех типов был проверен на многих примерах, описанных нами во втором параграфе, где в качестве α -хлорэфира был взят α -хлорметиловый эфир $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$. Как

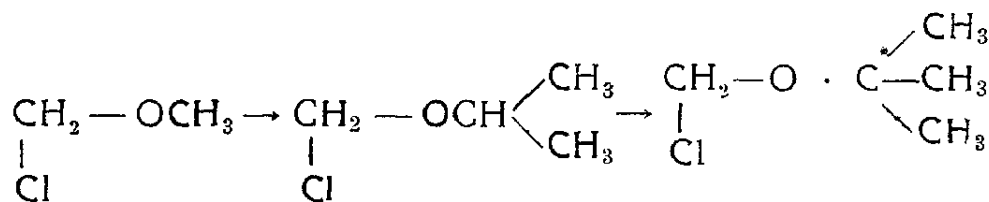
известно, α -хлорметиловый эфир является первым представителем α -хлорэфиров с хлорным атомом в первичном положении. Такие галоидэфиры в зависимости от характера второго компонента эфира могут быть различными, например:

1. Первичный α -галоидэфир первичных спиртов $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{R} \\ | \\ \text{X} \end{array}$

2. Первичный α -галоидэфир вторичных спиртов $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R} \end{array} \\ | \\ \text{X} \end{array}$

3. Первичный α -галоидэфир третичных спиртов $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R} \end{array} \\ | \\ \text{X} \end{array}$

Устойчивость этих галоидэфиров должна уменьшаться по направлению:



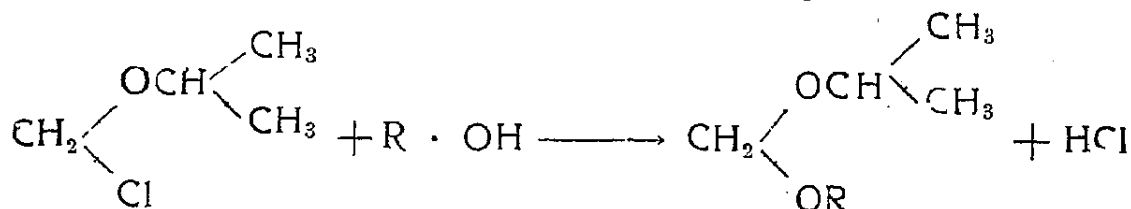
α -галоидэфиры даже вторичных спиртов настолько неустойчивы, что они при стоянии на воздухе постепенно разлагаются на свои компоненты. Поэтому для проведения синтезов ацеталей с α -хлор

эфирами вторичных спиртов типа $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \cdot \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{R} \end{array} \\ | \\ \text{X} \end{array}$ оказывается

необходимым создавать более мягкие условия, исключая возможность ускорения разложения таких галоидэфиров. Очевидно, этого можно достигнуть, кроме понижения температуры реакции, также заменой более энергичного компонента реакции на менее энергичный, что нами и было сделано.

Целью настоящей работы является выяснение условий синтеза ацеталей с помощью менее устойчивых α -галоидэфиров.

Оказывается, что в таких случаях едкий натрий легко может быть заменен диметиланилином. Как показали наши опыты, диметиланилин при низких температурах в пределах от 0 до 12° не вступает в реакцию с α -хлорэфиром, тем более в присутствии гидроксил-содержащих веществ. Он только поглощает хлористый водород, образовавшийся при взаимодействии хлорэфиров со спиртами по схеме:



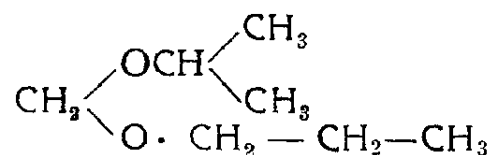
В этой работе описаны синтезы ряда новых ацеталей формальдегида, полученных в результате взаимодействия α -хлорметил-изопропилового эфира $\text{CH}_2-\text{OCH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ с н-пропиловым, н-бутиловым,

третично-бутиловым, изоамиловым и н-октиловым спиртами в присутствии диметиланилина.

Все полученные ацетали формальдегида представляют собой жидкости приятного запаха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез изопропил, н-пропил ацетала формальдегида (Изопропиловый, н-пропиловый эфир метиленгликоля)



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой со ртутным затвором, была прилита смесь 24 г диметиланилина и 30 г н-пропилового спирта с температурой кипения 97° . Потом содержимое колбы охлаждалось до 12° ниже нуля погружением колбы в охлаждающую смесь (соль + лед). После достижения охлаждения реакционной смеси к ней был прибавлен постепенно, по каплям, через капельную воронку, 20 г α -хлорметилизопропиловый эфир с температурой кипения 102° , при непрерывном и сильном перемешивании. Прибавление хлорэфира продолжалось около 30 минут. После прибавления хлорэфира перемешивание реакционной смеси продолжалось еще 1 часа при обыкновенной температуре, т. е. без охлаждения реакционной смеси. При этом образуются два слоя: верхний слой отделяется от нижнего и обрабатывается в несколько приемов разбавленной соляной кислотой, а потом водой и, наконец, сушится хлористым кальцием. Полученная таким образом жидкость лимонного цвета подвергалась фракционированной перегонке и получились следующие фракции:

- I. $118 - 128^\circ$ 4 г
- II. $128 - 135^\circ$ 9 „
- III. Остаток 0,5 „

Исследование фракции II с температурой кипения $128 - 135^\circ$

Эта фракция оказалась искомым изопропил н-пропил ацеталем формальдегида. Были определены физико-химические константы.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,142 г вещества; 18,923 г бензола; $\Delta t = 0,294$

Найдено $M = 130,5$

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$

Вычислено $M = 132$

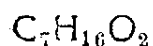
Определение удельного веса и рефракции

$$d_{20}^{20} = 0,8416$$

$$d_4^{20} = 0,8401$$

$$n_D^{20} = 1,3893$$

Найдено $MR = 37,250$

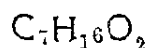


Вычислено $MR = 37,812$

Анализ

0,1372 г вещества; 0,318 г CO_2 и 0,1491 г H_2O

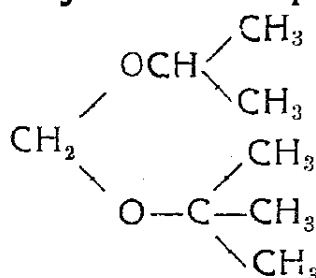
Найдено % C = 63,12 и % H = 12,17



Вычислено % C = 63,63 и % H = 12,12

Изопропил, н-пропил ацеталь формальдегида представляет собой жидкость с приятным запахом. В воде не растворяется.

2. Синтез изопропил, третично-бутилацетала формальдегида (Изопропил, третично-бутиловый эфир метиленгликоля)



В круглодонную колбу, снабженную обратно поставленным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой с ртутным затвором, приливали смесь 30 г диметиланилина и 25 г третично-бутилового спирта с температурой кипения 82° . Потом реакционная смесь охлаждалась до 12° ниже нуля. После охлаждения реакционной смеси к ней прибавляли по каплям 32 г α -хлорметилизопропилового эфира в течение 25 минут. После прибавления хлорэфира перемешивание без охлаждения, при обыкновенной температуре, продолжалось еще 1 час. После обычной операции получено 25 г желтоватой жидкости, которая была подвергнута фракционированной перегонке. Были получены следующие фракции:

I. $116-137^\circ$ 10 г

II. $137-151^\circ$ 10,5 „

III. $151-160^\circ$ 2 „

IV. $174-190^\circ$ 1,5 „

I и II фракции были смешаны и подвергнуты повторной перегонке. В результате вторичной перегонки было получено 17,5 г жидкости с температурой кипения $133-135^\circ$.

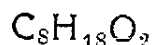
Исследование фракции с температурой кипения $133-135^\circ$

В результате анализа выяснилось, что эта фракция является искомым ацеталем. Были определены физико-химические константы.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1512 г вещества; 20,142 г бензола; $\Delta t = 0,269$

Найдено $M = 142,9$



Вычислено $M = 146$

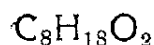
Определение удельного веса и рефракции

$$d_{20}^{20} = 0,8344$$

$$n_D^{20} = 1,3978$$

$$d_4^{20} = 0,8332$$

Найдено $MR = 42,280$

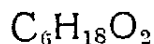


Вычислено $MR = 42,430$

Анализ

0,1481 г вещества; 0,3542 г CO_2 и 0,1682 г H_2O

Найдено %C=65,23 и %H=12,70

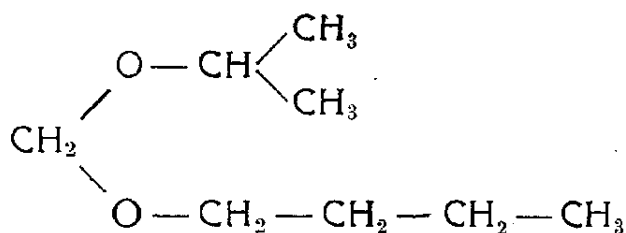


Вычислено %C=65,75 и %H=12,32

Изопропиловый третично-бутиловый ацеталь формальдегида представляет собой жидкость приятного запаха. В воде не растворяется, но хорошо растворяется в бензоле, эфире и спирте.

3. Синтез изопропил, н-бутилацетала формальдегида

(Изопропил н-бутилового эфира метиленгликоля)



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой со ртутным затвором, приливали смесь 30 г диметиланилина и 25 г н-бутилового спирта с температурой кипения 117° . Потом содержимое колбы охлаждалось до -13° (соль + лед). Затем к реакционной смеси были прибавлены по каплям через воронку 32 г хлорметилизопропилового эфира в течение 25 минут. После прибавления хлорэфира перемешивание без охлаждения при обыкновенной температуре продолжалось еще 1 час. Реакционная смесь обрабатывалась обычным путем и было получено 27 г жидкости, которая была подвергнута фракционированной перегонке. Получены следующие фракции:

- | | | |
|------|-----------------|-------|
| I. | $136-145^\circ$ | 2 г |
| II. | $145-160^\circ$ | 19 „ |
| III. | $160-180^\circ$ | 4 „ |
| IV. | $180-193^\circ$ | 0,8 „ |
| V. | Остаток | 0,5 „ |

II и III фракции были смешаны и подвергнуты повторной перегонке. В результате повторной перегонки было выделено 20 г жидкости с температурой кипения $150-155^\circ$.

Исследование фракции с температурой кипения $150-155^\circ$

Более близкое исследование этой фракции показало, что она состоит из искомого ацетала, т. е. является изопропил, н-бутилацеталем формальдегида. Были определены физико-химические константы этого ацетала.

Определение молекулярного веса
криоскопически в бензоле

0,169 г вещества; 20,23 г бензола; $\Delta t = 0,302$

Найдено $M = 141,7$

$C_8H_{18}O_2$ Вычислено $M = 146$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,8408$

$n_D^{20} = 1,3955$

$d_4^{20} = 0,8393$

Найдено $MR = 41,800$

$C_8H_{18}O_2$ Вычислено $MR = 42,430$

Анализ

0,1369 г вещества; 0,328 г CO_2 и 0,1514 г H_2O

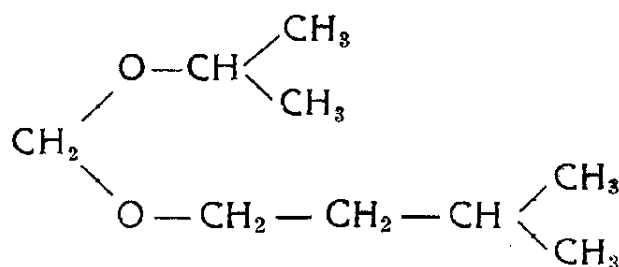
Найдено %C=65,35 и %H=12,38

$C_8H_{18}O_2$ Вычислено %C=65,75 и %H=12,32

Изопропил, н-бутилацеталь формальдегида представляет собой прозрачную жидкость с приятным запахом. В воде не растворяется.

4. Синтез изопропил, изоамил ацетала формальдегида

(Изопропил-изоамиловый эфир метилен гликоля)



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, помещалась смесь 60 г диметиланилина и 44 г изоамилового спирта с температурой кипения $128-130^\circ$. Потом реакционная смесь охлаждалась до -10° и к ней прибавлялось 54 г свежего α -хлор-метилизопропилового эфира. После обычной операции было получено 70 г жидкости, которая была подвергнута фракционированной перегонке. Были получены следующие фракции:

- I. $108-140^\circ$ 2,5 г
- II. $140-177^\circ$ 55 "
- III. $177-203^\circ$ 11 "
- IV. $203-210^\circ$ 1 "

Фракции II и III были смешаны и подвергнуты повторной перегонке. В результате получено 58 г жидкости с температурой кипения $145-150^\circ$.

Исследование фракции с температурой
кипения $145-150^\circ$

Близкие исследования показали, что эта фракция состоит из искомого ацетала. Были определены физико-химические константы этого ацетала.

Исследование фракции с температурой кипения 220—225°

Более близкое исследование показало, что эта фракция является искомым ацеталем. Были определены физико-химические константы этой жидкости.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1512 г вещества; 18,75 г бензола; $\Delta t = 0,206$

Найдено $M = 200,4$

$C_{12}H_{26}O_2$ Вычислено $M = 202$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,8473$ $n_D^{20} = 1,4220$

$d_4^{20} = 0,8458$

Найдено $MR = 60,700$

$C_{12}H_{26}O_2$ Вычислено $MR = 60,902$

Анализ

0,1672 г вещества; 0,436 г CO_2 и 0,1935 г H_2O

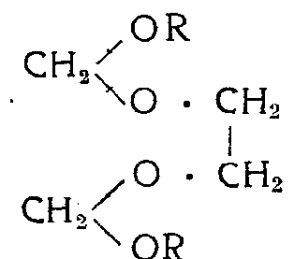
Найдено $\%C = 71,12$ и $\%H = 12,95$

$C_{12}H_{26}O_2$ Вычислено $\%C = 71,287$ и $\%H = 12,87$

Изопропил, н-октиловый ацеталь формальдегида представляет собою прозрачную маслообразную жидкость. В воде не растворяется.

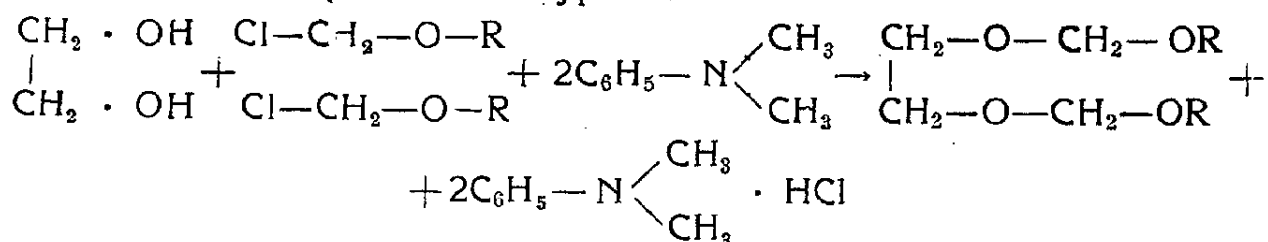
VI. Синтез ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно одноатомным и двуатомным спиртам

Целью работы являлось исследование возможности синтеза ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно одноатомным и двуатомным спиртам



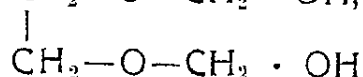
действием α -галоидэфиров на гликоли в присутствии диметиланилина.

Реакция, происходящая при этом между α -галоидэфирами и гликолем, может выразиться по уравнению:



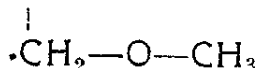
Эти ацетали формальдегида смешанного типа, по литературным данным, совершенно не изучены, между тем как исследование их имеет большое теоретическое и практическое значение.

Ацетали формальдегида, соответствующие одновременно одноатомным и двуатомным спиртам, могут быть рассмотрены как простые эфиры тригликолевых эфиров $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, образующихся



из двух молекул гипотетического метиленгликоля $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ и одной

молекулы этиленгликоля. С другой стороны, они могут быть рассмотрены как диалкоксодиметиловый эфир этиленгликоля, т. е. как диметиловый эфир этиленгликоля $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, где два водородных



атома по одному у каждого метильного радикала заменены двумя алкоксильными группами ($\text{RO}-$).

Такие взгляды на эти ацетали формальдегида объясняют генетическую связь их с эфирами этиленгликоля и тем самым дают нам право полагать, что очень скоро они найдут широкое применение в производстве эфиров целлюлозы и других синтетических смол, пластмасс и т. д. К указанному можно добавить еще и то, что метод синтеза указанных веществ, предложенный нами, гораздо проще, чем метод синтеза полных эфиров гликолей. Например, по данным Lieppert⁹², полные эфиры этиленгликоля получают действием иодалкилов на гликолят натрия в запаянной трубке при нагревании 8 суток. Между тем реакция синтеза ацеталей этиленгликоля, как показали наши опыты, заканчивается в течение 25—30 минут.

В этой части работы описываются синтезы ряда ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно первичным спиртам и этиленгликолю.

Они были синтезированы действием α -хлорэтилового, α -хлорпропилового, α -хлорбутилового, α -хлоризоамилового и α -хлорокетилового эфиров на этиленгликоль в присутствии диметиланилина.

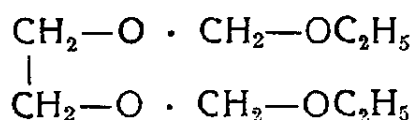
Диметиланилин является щелочным компонентом реакции и служит для поглощения хлористого водорода, образующегося при реакции. Кроме того диметиланилин, поскольку он способен смешиваться со смесью этиленгликоля и хлорэфира, во всех отношениях является в некоторой степени растворителем реакции и, очевидно, благоприятствуя нормальному течению реакции, имеет преимущества перед едким натрием в указанных условиях.

Все указанные ацетали формальдегида синтезируются чрезвычайно легко, с хорошими выходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез диэтил этилен диацеталь формальдегида

(Диэтоксидиметиловый эфир этиленгликоля)



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой со ртутным затвором, прибавлялась смесь 30 г диметиланилина и 6,2 г этиленгликоля. Реакционная смесь была охлаждена до -5° погружением реакцион-

ной колбы в охлаждающую смесь (соль + лед), потом к реакционной смеси прибавлялось 18,8 г свежего очищенного хлорэтилового эфира $\text{CH}_2\text{—O—C}_2\text{H}_5$ через капельную воронку по каплям в течение

|
Cl

25 минут, при непрерывном механическом перемешивании. После прибавления хлорэфира перемешивание реакционной смеси продолжалось еще час, но без охлаждения, при обыкновенной температуре. При этом образовались два слоя: нижний желтозеленого цвета и верхний почти бесцветный и прозрачный. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 50—60° (термометр в бане) при непрерывном перемешивании в течение еще 2 час., т.е. до исчезновения характерного острого запаха хлорэфира из реакционной смеси. После охлаждения верхний прозрачный слой отделялся от нижнего синезеленого. Из нижнего слоя продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка смешивалась с верхним слоем. Полученная смесь обрабатывалась два раза с 15% серной кислоты для удаления диметиланилина и один раз водой для удаления следов серной кислоты. Полученная таким образом смесь сушилась над прокаленным поташем. Эфир был отогнан на водяной бане, а жидкость, оставшаяся в перегонной колбе после отгонки эфира, подвергалась вакуумной перегонке. Были получены следующие фракции:

- I. 82—85° 11 мм 4 г
- II. 85—97° 11 „ 1,3 „
- III. Остаток — 0,5 „

Исследование фракции I с трой кипения 82—85°, перегнанной в вакууме под остаточным давлением 11 мм

Более близкое исследование этой фракции показало, что она является искомым диэтил-этилендиацеталем формальдегида. Были определены физико-химические константы этого нового ацетала смешанного типа.

Определение молекулярного веса
криоскопически в бензоле

0,1519 г вещества; 19,231 г бензола; $\Delta t = 0,228$

Найдено $M = 176,8$

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$ Вычислено $M = 178$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,9600$

$n_D^{20} = 1,4085$

$d_4^{20} = 0,9583$

Найдено $MR = 45,880$

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$ Вычислено $MR = 45,716$

Анализ

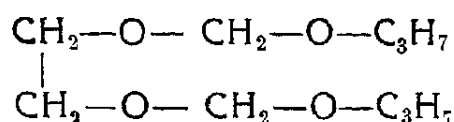
0,1322 г вещества; 0,2590 г CO_2 и 0,1206 г H_2O

Найдено %C = 53,42 и %H = 10,21

$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_4$ Вычислено %C = 53,93 и %H = 10,11

Диэтил, этилендиацеталь формальдегида представляет собой масляобразную жидкость с приятным запахом, в воде не растворяется, хорошо растворяется в органических растворителях.

2. Синтез дипропил-этилен-диацеталь-формальдегида (Дипропоксидиметиловый эфир этиленгликоля)



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, к смеси 9,3 г этиленгликоля и 40 г диметиланилина прибавлялось 32,4 г α -хлорпропилового эфира, по каплям через капельную воронку в течение 30 минут. После прибавления хлорэфира реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 45—50°, при непрерывном перемешивании реакционной смеси в течение 2 часов. После охлаждения смеси верхний слой отделялся от нижнего, и из последнего продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка смешивалась с верхним слоем, а потом полученная смесь промывалась два раза 15% серной кислотой и один раз водой. После сушки смеси над прокаленным поташем эфир был отогнан на водяной бане, а остающаяся в перегонной колбе жидкость подвергалась вакуумной перегонке. В результате вакуум-перегонки получены следующие фракции:

I.	30—50°	17 мм	2 г
II.	50—150°	13 "	1,2 "
III.	150—153°	13 "	5,7 "
IV.	Остаток		0,6 "

Исследование фракции III с трой кипения 150—153, под остаточным давлением 13 мм

Исследование показало, что эта фракция является искомым дипропоксидиметиловым эфиром этиленгликоля. Были определены физико-химические константы продукта.

Определение молекулярного веса
криоскопически в бензоле

0,243 г вещества; 19,423 г бензола; $\Delta t = 0,313$

Найдено $M = 204,2$

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$ Вычислено $M = 206$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{20} = 0,9440$

$n_D^{20} = 1,4151$

$d_{20}^{20} = 0,9457$

Найдено $MR = 54,680$

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$

Вычислено $MR = 54,952$

А н а л и з

0,1621 г вещества; 0,5168 г CO_2 и 0,2346 г H_2O

Найдено %C = 58,012 и %H = 10,80

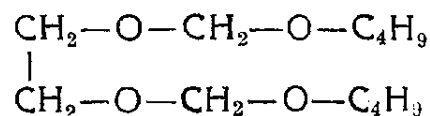
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_4$

Вычислено %C = 58,252 и %H = 10,679

Дипропилэтилен-диацеталь формальдегида представляет собой прозрачную жидкость приятного запаха, в воде не растворяется.

3. Синтез дибутил-этилен-диацеталь формальдегида

Дибутокси-диметиловый эфир этиленгликоля



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, к смеси 40 г диметиланилина и 9,3 г этиленгликоля прибавлялось 36,6 г хлорметил-бутилового эфира, по каплям через капельную воронку в течение 30 минут. После этого реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 40—50°, при непрерывном перемешивании смеси, в течение 2 часов. По охлаждении смеси верхний слой отделялся от нижнего, а из последнего продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка смешивалась с верхним слоем, а затем полученная смесь обрабатывалась два раза 15% серной кислотой и один раз водой. После сушки смеси над прокаленным поташем эфир был отогнан на водяной бане, а остающаяся жидкость подвергалась в перегонной колбе вакуумной перегонке. Получены следующие фракции:

I.	85—144°	13 мм	5 г
II.	144—146°	13 "	9,5 "
III.	146—155°	13 "	1 "
IV.	Остаток		0,5 "

Исследование фракции II с температурой кипения 144—146° под давлением 13 мм

Эта фракция оказалась искомым дибутил-этилен-диацеталь-формальдегидом. Были определены физико-химические константы полученного ацеталя.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1612 г вещества; 19,254 г бензола; $\Delta t = 0,184$

Найдено $M = 232,7$

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4$ Вычислено $M = 234$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,9313$

$n_D^{20} = 1,4218$

$d_4^{20} = 0,9296$

Найдено $MR = 63,920$

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4$ Вычислено $MR = 64,188$

Анализ

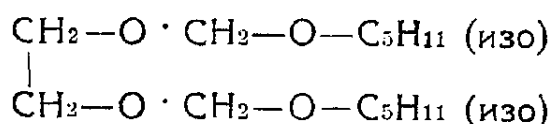
0,1392 г вещества; 0,3123 г CO_2 и 0,1397 г H_2O

Найдено % C = 61,20 и % H = 11,23

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_4$ Вычислено % C = 61,538 и % H = 11,111

Дибутил-этилен-диацеталь-формальдегида представляет собой масляобразную жидкость с приятным запахом, в воде не растворяется, но хорошо растворяется в бензоле, эфире и спирте.

4. Синтез диизоамил-этилен-диацеталь формальдегида (Ди-пентоксидиметилловый эфир этилен-гликоля)



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, к смеси 70 г диметиланилина и 15 г этиленгликоля, охлажденной до 5—6°, прибавлялось 64 г хлорметил-изоамилового эфира $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ (изо), по кап-

Cl

лям через капельную воронку в течение 30 минут. После прибавления хлорэфира реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 45—50° при непрерывном перемешивании реакционной смеси в течение 2 часов. После охлаждения смеси верхний слой отделялся от нижнего, а из нижнего продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка смешивалась с верхним слоем, а потом полученная смесь обрабатывалась два раза 12% серной кислотой, один раз 50% раствором CaCl_2 и один раз водой. После сушки смеси над прокаленным поташем эфир был отогнан на водяной бане, а оставшаяся в перегонной колбе жидкость подвергалась вакуумной перегонке. В результате вакуум-перегонки получены следующие фракции:

I.	35—91°	10 мм	4 г
II.	91—135°	10 "	10,5 "
III.	135—138°	10 "	15 "
IV.	138—158°	10 "	1,5 "
V.	158—185°	10 "	2,5 "
VI.	Остаток		0,5 "

Исследование фракции III с температурой кипения 135—138° под остаточным давлением 10 мм

Исследование показало, что эта фракция является искомым диизоамил-этилен-диацеталь-формальдегида. Были определены физико-химические константы этого диацетала.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,7198 г вещества; 20,1078 г бензола; $\Delta t = 0,696$

Найдено $M = 263,4$

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Вычислено $M = 262$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,9173$ $n_D^{20} = 1,4255$

$d_4^{20} = 0,9156$

Найдено $MR = 73,240$

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Вычислено $MR = 73,424$

А н а л и з

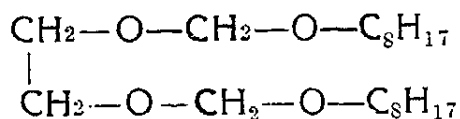
0,2132 г вещества; 0,5014 г CO_2 и 0,2181 г H_2O

Найдено %C = 64,01 и %H = 11,50

$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_4$ Вычислено %C = 64,14 и %H = 11,45

Диизопентоксидиметиловый эфир этиленгликоля представляет собой маслообразную жидкость, в воде не растворяется, хорошо растворяется в бензоле.

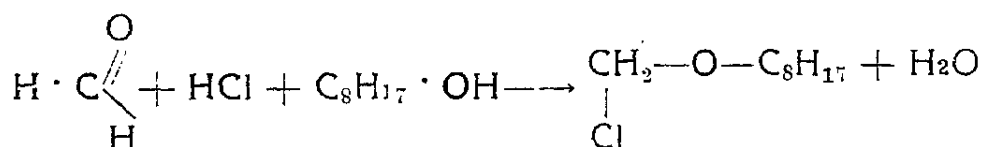
5. Синтез диоктил-этилен-диацеталь-формальдегида (Диоктоксидиметиловый эфир этиленгликоля)



В виду того, что хлорметил-октиловый эфир $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_8\text{H}_{17}$, необ-

ходимый для синтеза указанного ацетала, в литературе не описан, мы разработали условия его синтеза.

Синтез α -хлорметил-октилового эфира



Смесь 300 г формалина и 260 г октилового спирта помещалась в однолитровой круглодонной колбе, которая закрывалась пробкой с двумя отверстиями: через одно отверстие проходит стеклянная трубка, доходящая до самого дна колбы, а во второе отверстие вставляется обратный холодильник, верхний конец которого присоединен с помощью резиновой трубки к стеклянной ловушке для улавливания отходящего под конец реакции хлористого водорода. Реакционная колба помещается в водяную ванну с непрерывной циркуляцией воды от верхнего тубуса того же обратного холодильника в ванну, а из ванны в раковину.

После установления аппарата, через реакционную смесь пропускается сильный ток хлористого водорода до полного прекращения поглощения хлористого водорода (10—15 часов). По мере поглощения хлористого водорода смесь разделяется на два слоя, причем выделившийся верхний слой постепенно увеличивается. После прекращения поглощения хлористого водорода, увеличение верхнего слоя тоже останавливается. Потом верхний слой отделяется от нижнего с помощью делительной воронки, сушится прокаленным хлористым кальцием и подвергается вакуумной перегонке, установленной при помощи водоструйного насоса под остаточным давлением 45—50 мм.

Получены следующие фракции:

I.	115—122°	50 мм	13 г
II.	122—130°	50 „	310 „
III.	Остаток		7,5 „

Исследование фракции II с температурой кипения 122—130° под остаточным давлением 50 мм

Эта фракция представляет прозрачную бесцветную жидкость с характерным хлорэфирным запахом. Однако, этот хлорэфир, в отличие от других известных α -хлорэфиров, на воздухе почти не дымит. Фракция была подвергнута вторичной перегонке под обыкновенным

давлением через колбу Вюрца и были получены следующие фракции:

I.	190—215°	14 г
II.	215—216°	282 „
III.	216—225°	9 „
IV.	Остаток	2,5 „

Исследование фракции II с температурой кипения 215—216°

Эта фракция оказалась искомым α -хлорметил-октиловым эфиром. Были определены его физико-химические константы.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1795 г вещества; 18,682 г бензола; $\Delta t = 0,281$

Найдено $M = 174,98$

$C_9H_{19}OCl$

Вычислено $M = 178$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{20} = 0,9275$

$d_4^{20} = 0,9258$

$n_D^{20} = 1,4372$

Найдено $MR = 50,320$

$C_9H_{19}OCl$

Вычислено $MR = 50,272$

Анализ хлора по Степанову

0,2421 г вещества; 0,1899 г $AgCl$

Найдено % $Cl = 19,210$

$C_9H_{19}OCl$ Вычислено % $Cl = 19,662$

α -хлорметил-октиловый эфир представляет собою бесцветную прозрачную жидкость и перегоняется под атмосферным давлением почти без разложения.

С целью синтеза диоктоксидиметилового эфира этиленгликоля поступали следующим образом. Смесь 30 г диметиланилина и 6,2 г этиленгликоля помещалась в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой. После охлаждения смеси до 5—6° к ней прибавлялось постепенно, по каплям в течение 30 минут, 36,6 г хлороктилового эфира. После прибавления хлорэфира колба нагревалась на водяной бане при температуре 50—60°, при непрерывном перемешивании реакционной смеси в течение 2 часов.

После охлаждения колбы верхний слой отделялся, а из нижнего продукты реакции, остающиеся после отделения верхнего слоя, извлекались эфиром. Эфирная вытяжка смешивалась с верхним слоем и полученная таким образом смесь обрабатывалась два раза 15%-серной кислотой и один раз водой. После сушки смеси над прокаленным хлористым кальцием эфир был отогнан на водяной бане, а жидкость, оставшаяся в перегонной колбе, подвергалась вакуумной перегонке. В результате вакуумной перегонки получены следующие фракции:

I.	70—140°	10 мм	4,7 г
II.	140—208°	10 „	8,5 „
III.	208—220°	10 „	3,4 „
IV.	220—225°	10 „	12,7 „
V.	Остаток		1,5 „

Исследование фракции IV с температурой кипения 220—225° под давлением 10 мм

Более близкое исследование показало, что эта фракция состоит из искомого диоктил-этилен-диацеталь формальдегида.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,6132 г вещества; 18,189 г бензола; $\Delta t = 0,316$

Найдено $M = 344,3$

$C_{20}H_{42}O_4$ Вычислено $M = 346$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{30}^{20} = 0,9001$ $n_D^{20} = 1,4380$

$d_4^{20} = 0,8994$

Найдено $MR = 101,00$

$C_{20}H_{42}O_4$ Вычислено $MR = 101,132$

Анализ

0,1592 г вещества; 0,3465 г CO_2 ; 0,174 г H_2O

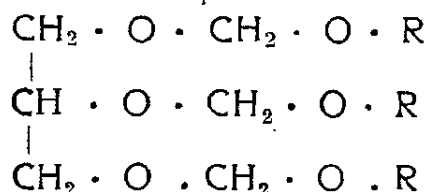
Найдено %C = 69,04 и %H = 12,23

$C_{20}H_{44}O_4$ Вычислено %C = 69,36 и %H = 12,138

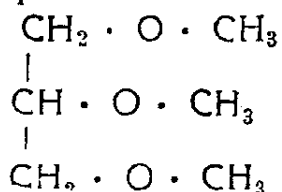
Диоктил-этилен, диацеталь формальдегида представляет собою маслообразную жидкость, в воде не растворяется и хорошо растворяется в бензоле, эфире.

V. Синтез ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно одноатомным и трехатомным спиртам

В предыдущих параграфах была указана возможность синтеза ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно одноатомным и двуатомным спиртам. Целью настоящей работы является выяснение возможности синтеза ацеталей, соответствующих одновременно одноатомным и трехатомным спиртам, тем же универсальным для ацеталей методом, окончательно разработанным нами, т. е. действием галоидэфиров на соответствующие спирты в присутствии порошкового едкого натра или же доступного органического основания, например, диметиланилина при низких температурах. Такие ацетали смешанного типа должны выражаться общей формулой



Они являются, как видно из формулы, алкоксипроизводными триметилового эфира глицерина



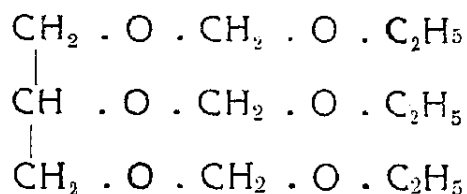
Дешевый метод приготовления простых эфиров глицерина до сих пор неизвестен. Между тем, они являются прекрасными растворителями нитроцеллюлозы, из-за своей высокой цены до сих пор не

имеющими технического значения. Таким образом, ацетали формальдегида, соответствующие одновременно одноатомным и трехатомным спиртам, при наличии простого метода синтеза, несомненно, могли бы быстро внедряться в промышленность органической химии.

В результате проведенных работ выяснилось, что указанные ацетали смешанного типа синтезируются по нашему методу с такой же легкостью, как и предыдущие ацетали, а именно действием α -галоидэфиров на глицерин в присутствии порошковатых едких щелочей при низких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез триэтил, глицерин, триацетал формальдегида (Триэтокси, триметилового эфира глицерина)



В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, к смеси 18,4 г безводного глицерина и 26 г едкого натра в порошке прибавляют по каплям через капельную воронку 54 г α -хлорэтилового эфира, при непрерывном перемешивании и охлаждении реакционной смеси до 10–12° ниже нуля. После прибавления хлорэфира перемешивание продолжается без охлаждения до исчезновения характерного хлорэфирного запаха в реакционной смеси. По окончании реакционная смесь разлагается водой, продукты реакции извлекаются эфиром и эфирная вытяжка сушится прокаленным хлористым кальцием. После отгонки эфира в перегонной колбе осталось 15,5 г маслообразной жидкости, которая была подвергнута фракционированной перегонке, и получены следующие фракции:

- I. 75—95° 3 г
- II. 95—230° 1,5 „ с частичным разложением
- III. 230—240° 7,8 „ „ „
- IV. 240—260° 1,3 „ „ „

Исследование III фракции с тройкипением 230—240°

Эта фракция оказалась искомым ацеталем формальдегида, соответствующим этиловому спирту и глицерину. Были определены физико-химические константы этого ацетала.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,179 г вещества; 17,893 г бензола; $\Delta t = 0,195$

Найдено $M = 263,5$

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ Вычислено $M = 266$

Определение уд. веса и рефракции

$$d_{20}^{20} = 1,0974$$

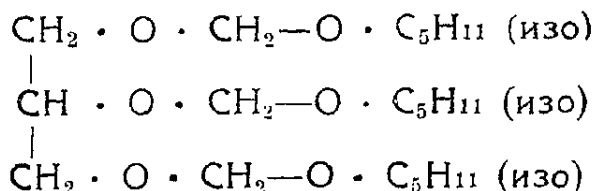
$$d_4^{20} = 1,0957 \quad n_D^{20} = 1,4334$$

Найдено $MR = 63,150$

Вычислено $MR = 63,874$

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_6$

2. Синтез триизоамил, глицерин триацеталь формальдегида (Триизопентокси, триметиловый эфир глицерина)



В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, к смеси 18 г безводного глицерина и 80 г диметиланилина прибавляют 80 г α -хлоризоамилового эфира по каплям через капельную воронку, охлаждают до 10° ниже нуля. После прибавления хлорэфира реакционная смесь перемешивается еще 1 час, но без охлаждения, при обыкновенной температуре. Потом реакционная колба нагревается на водяной бане при температуре 50° , при непрерывном перемешивании, до исчезновения хлорэфирового запаха. При этом образуются два слоя: верхний слой отделен от нижнего. Из последнего продукты реакции извлекаются эфиром. Эфирная вытяжка смешивалась с верхним слоем, полученная смесь промывалась 15% серной кислотой, а потом водой. После сушки над хлористым кальцием эфир был отогнан, а оставшаяся в перегонной колбе маслообразная жидкость в количестве 32,8 г перегонялась в вакууме. Были получены следующие фракции:

I.	40—79°	8	мм	3,5	г
II.	79—94°	8	"	4,8	"
III.	94—175°	8	"	2	"
IV.	175—195°	8	"	17,8	"
V.	Остаток			1	"

После повторной перегонки IV фракции с т-рой кипения 175—195° было получено 15 г маслообразной жидкости с т. к. 200—205°, при 12 мм остаточного давления.

Более близкое исследование показало, что эта жидкость является искомым ацеталем. Были определены физико-химические константы этого вещества.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,212 г вещества; 20,490 г бензола; $\Delta t = 0,136$

Найдено $M = 390$

$\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_6$

Вычислено $M = 392$

Определение уд. веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,9339$

$n_D^{20} = 1,4355$

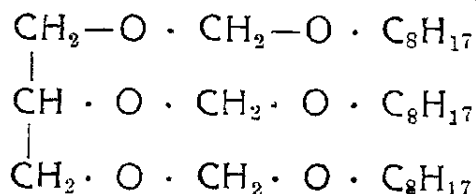
$d_4^{20} = 0,9324$

Найдено $MR = 109,80$

$\text{C}_{21}\text{H}_{44}\text{O}_6$

Вычислено $MR = 109,036$

3. Синтез триоктил, глицерин триацеталь формальдегида (Триоктоокси, триметиловый эфир глицерина)



Для реакции брали 9 г глицерина, 13 г диметиланилина и 52 г α -хлороктилового эфира. После обычной операции было выделено 33,5 г жидкости, которая была подвергнута вакуумной перегонке. Получены были следующие фракции:

- I. 76—170° 18 мм 4,7 г
 II. 170—172° 10 " 26 "
 III. Остаток — 1,8 "

Исследование II фракции с трой кипения 170—172° под остаточным давлением 10 мм

Исследование показало, что эта фракция является искомым ацеталем.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1884 г вещества; 19,91 г бензола; $\Delta t = 0,754$

Найдено $M = 510,6$

$C_{30}H_{62}O_6$ Вычислено $M = 518$

Определение уд. веса и рефракции

$$d_{20}^{20} = 0,8748$$

$$d_4^{20} = 0,8734$$

$$n_D^{20} = 1,4353$$

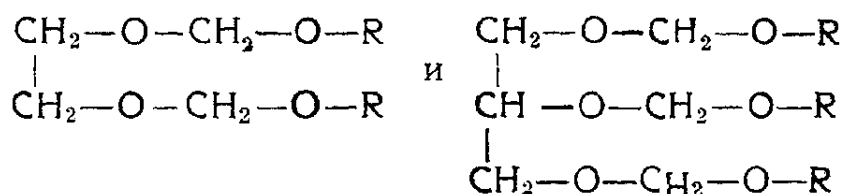
Найдено $MR = 152,88$

$C_{30}H_{62}O_6$

Вычислено $MR = 150,598$

VI. Синтез окси-ацеталей формальдегида

В предыдущих параграфах нами было сообщено о синтезе ряда ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно одноатомным и многоатомным спиртам с общими формулами:

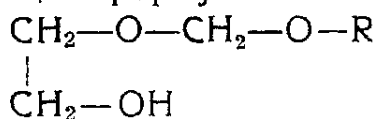


Первые из этих ацеталей формальдегида, которые могут быть рассмотрены, как полные простые полигликолевые эфиры, были синтезированы действием соответствующих α -хлорэфиров с общей формулой $\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}$ на этиленгликоль в присутствии диметиланилина



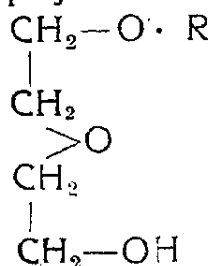
в низких температурах.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности синтеза неполных эфиров полигликоля, соответствующих этилен- и метиленгликолям с общей формулой

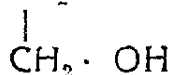


Неполные эфиры полигликолей указанного выше типа, которые могут быть названы окси-ацеталами формальдегида, по литературным данным, еще никем не исследованы, между тем как они имеют генетическую связь с другими хорошо известными для промышлен-

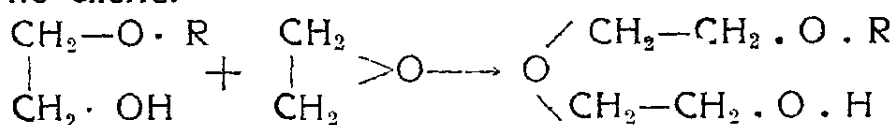
ности органической химии неполными эфирами полигликоля, соответствующими этиленгликолю, в частности неполными эфирами диэтиленгликоля с общей формулой:



Эфиры полиэтиленгликоля, как известно, образуются в виде побочного продукта в процессе получения моноалкилгликолевых эфиров $\text{CH}_2-\text{O} \cdot \text{R}$

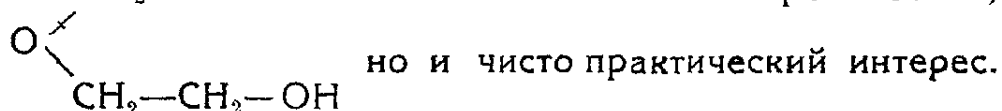


Из последних и окиси этилена они могут быть получены в чистом виде по схеме:



Наиболее известен в промышленности органической химии этиловый эфир диэтиленгликоля $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$ который называется „карбитолом“.

Эфиры полигликоля являются прекрасными растворителями для нитроцеллюлозы и многих других эфиров, масел и т. п. Благодаря этому, они были предложены для склеивания отдельных слоев при изготовлении безопасных стекол. Таким образом, синтез и исследование неполных эфиров полигликоля, соответствующего метилен и этиленгликолям CH_2-OH имеет не только теоретический,



Поставленные нами опыты показали, что неполные эфиры полигликоля легко получают тем же простым методом, который был предложен нами в предыдущих параграфах для синтеза разнообраз-

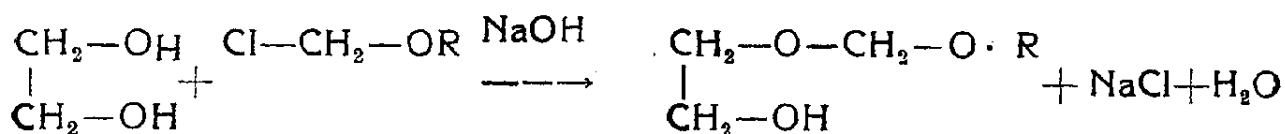
ных эфиров гипотетического метиленгликоля $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, т. е. они глад-

ко синтезируются действием соответствующих хлорэфиров CH_2-OR



на этиленгликоль в низких температурах в присутствии едкого натрия.

Реакцию можно выразить по схеме:

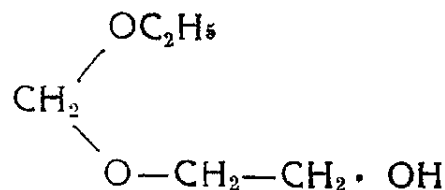


В этой работе описывается синтез оксиацеталей формальдегида, полученных действием хлорэтилового, хлорбутилового, хлороктилового эфиров на этиленгликоль.

Все полученные оксиацетали—маслообразные жидкости и являются достаточно устойчивыми в отношении температурного воздействия—

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез моно окси, диэтилацеталь формальдегида (Монооксидиэтиловый эфир метиленгликоля)



В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, к смеси 30 г диметиланилина и 12,4 г этиленгликоля, предварительно охлажденной до 10° ниже нуля (соль + лед), постепенно по каплям прибавляют 19 г α-хлорэтилового эфира в течение 40 минут, при непрерывном перемешивании. При этом происходит энергичная реакция с выделением большого количества теплоты. После прибавления хлорэфира перемешивание продолжается еще один час, но без охлаждения, т. е. при обыкновенной температуре. Потом реакционная колба нагревается на водяной бане при температуре в 60—70° (термометр в бане), при непрерывном перемешивании в течение еще 2 часов. После прекращения характерного запаха хлорэфира реакция считается законченной. Потом реакционная смесь разлагается водой, и продукты реакции извлекаются эфиром. Эфирная вытяжка промывалась 15% H₂SO₄, а потом водой, и сушилась над прокаленным поташем. После отгонки эфира в перегонной колбе осталась маслообразная жидкость, которая была подвергнута перегонке, и получены следующие фракции:

I.	72—85°	9 мм	0,5 г
II.	85—95°	9 "	3 "
III.	Остаток		0,8 "

Исследование фракции II с трой кипения 85—95° при 9 мм остаточного давления

В результате более близкого исследования выяснилось, что эта фракция составляется из искомого оксидиэтилацеталь формальдегида.

Были определены физико-химические константы этого нового вещества.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,263 г вещества; 19,42 г бензола; Δt=0,589

Найдено M=117,8

C₅H₁₂O₃ Вычислено M=120

Определение уд. веса и рефракции

$$d_{20}^{21} = 0,9630$$

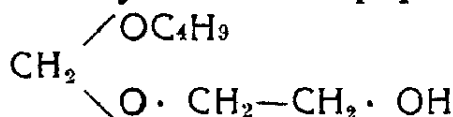
$$n_D^{20} = 1,4096$$

$$d_4^{20} = 0,9620$$

Найдено MR = 30,850

C₅H₁₂O₃ Вычислено MR = 30,501

2. Синтез монооксиэтил, бутил ацеталь формальдегида (Монооксиэтил бутилового эфира метиленгликоля)



Для реакции брали смесь 9 г едкого натра в виде порошка и 12,4 г этиленгликоля. После охлаждения к ней прибавляли 24,4 г хлорбутилового эфира $\text{CH}_2\text{—O} \cdot \text{C}_4\text{H}_9$, при охлаждении реакцион-



ной смеси до 10° ниже нуля и механическом перемешивании. После обычной операции было выделено 16,5 г жидкости, которая подвергалась вакуумной перегонке, и были получены следующие фракции:

I.	40—70°	14 мм	4,8 г
II.	70—150°	13 "	0,8 "
III.	150—160°	13 "	7 "
IV.	Остаток		1 "

После повторной перегонки из фракций II и III выделено 3,7 г жидкости с температурой кипения $130\text{—}135^\circ$, при 10 мм остаточного давления.

Исследование фракции с температурой кипения $150\text{—}160^\circ$ при 13 мм остаточного давления

Исследование этой фракции показало, что она состоит из искомого эфира. Были определены физико-химические константы.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,194 г вещества; 18,320 г бензола; $\Delta t = 0,377$
 Найдено $M = 143,9$
 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$ Вычислено $M = 148$

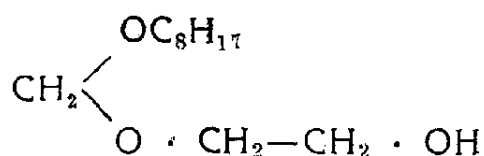
Определение уд. веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,9205$ $n_D^{20} = 1,4188$

Найдено $MR = 40,59$
 $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_4$ Вычислено $MR = 39,337$

3. Синтез оксиэтил, октил ацеталя формальдегида

(Оксиэтилоктилового эфира метиленгликоля)



Для реакции было взято 30 г диметиланилина, 12,4 г гликоля и 35,6 г хлороктилового эфира. После обычной операции было получено 23,5 г маслообразной жидкости, которая была подвергнута вакуумной перегонке, и получены следующие фракции:

I.	73—110°	8 мм	3 г
II.	110—120°	8 "	8,5 "
III.	Остаток	—	1,3 "

Исследование II фракции с тройки кипения 110—120°
при 8 мм остаточного давления

Эта фракция оказалась искомым оксиэтил, октил-ацеталем формальдегида. Были определены физико-химические константы этого ацетала.

Определение молекулярного веса криоскопически
в бензоле

0,234 г вещества; 19,880 г бензола; $\Delta t = 0,299$

Найдено $M = 201,7$

$C_{11}H_{24}O_3$ Вычислено $M = 204$

Определение уд. веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 0,9096$

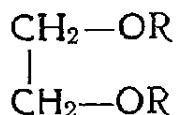
$n_D^{20} = 1,4370$

Найдено $MR = 57,927$

$C_{11}H_{24}O_3$ Вычислено $MR = 58,642$

Глава II

I. Синтез полных простых эфиров этиленгликоля

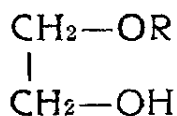


Не менее важное значение, чем эфиры метиленгликоля, должны иметь в технике полные простые эфиры этиленгликоля.

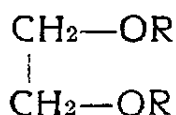
Исходя из этого, мы поставили своей дальнейшей целью разработать доступный легкий метод получения полных простых эфиров этиленгликоля. Как будет ясно из дальнейшего, нам удалось упростить один из имеющихся методов получения гликолята натрия, необходимого продукта для получения полных простых эфиров этиленгликоля по существующему методу, и наряду с этим разработать новый, более доступный метод синтеза полных простых эфиров этиленгликоля.

Этиленгликоль, как двуатомный спирт, может давать два ряда простых эфиров:

1. Простые моноэфиры этиленгликоля



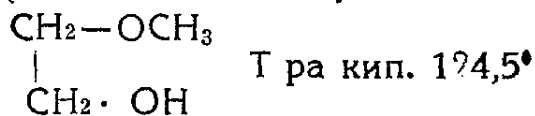
2. Простые диэфиры этиленгликоля



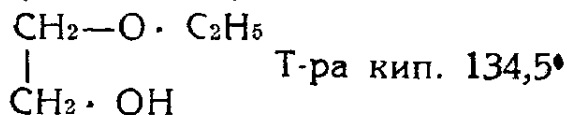
Моноэфиры этиленгликоля изучены более подробно. Исследования последних лет, проведенные в весьма широких масштабах, позволяют считать простые моноэфиры этиленгликоля превосходными растворителями для ацетилцеллюлозы, смолы, камеди и т. д.

К числу наиболее интересных моноэфиров этиленгликоля следует отнести:

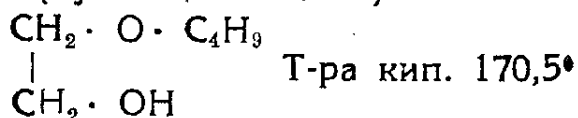
1. Метиловый эфир этиленгликоля (метил-целлозольв)



2. Этиловый эфир этиленгликоля (целлозольв)

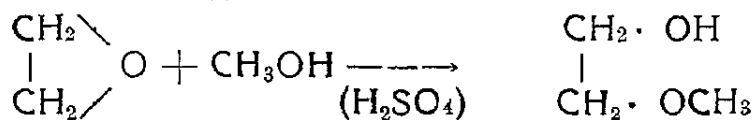


3. Бутиловый эфир этиленгликоля (бутил-целлозольв)



Наиболее интересен с промышленной точки зрения процесс получения моноэфиров гликоля, в котором применяют в качестве исходного продукта окись этилена.

В качестве примера можно привести процесс, которым, при постепенном прибавлении окиси этилена к метиловому спирту с примесью 1% серной кислоты, готовят монометиловый эфир этиленгликоля⁹³. Реакция идет по схеме:



Для взаимодействия бутилового спирта с окисью этилена требуется нагревание под повышенным давлением⁹⁴. Вообще взаимодействие окиси этилена с соответствующим спиртом нуждается в большинстве случаев или в применении катализаторов или в повышенном давлении. Кроме серной кислоты, катализаторами в этом процессе часто указывались другие вещества, например, сульфаты поливалентных металлов, щелочные алкоголяты, щелочные соли нисших алифатических кислот⁹⁵, соли цинка, никеля, хрома, этил- и метилсульфат⁹⁶. Присоединение спиртов к окиси этилена, без участия катализаторов, обычно идет с трудом.

Что касается простых эфиров этиленгликоля типа $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}$, то они изучены совершенно недостаточно, хотя обладают прекрасной растворяющей способностью для нитроцеллюлозы и других важных промышленных продуктов. Их запах очень нежен и приятен.

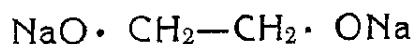
Одной из причин, мешающих широкому применению полных эфиров этиленгликоля, несомненно является отсутствие подходящих методов синтеза их. При наличии подходящего метода синтеза, т. е. при более дешевой цене, они имели бы большое техническое значение.

Простые полные эфиры этиленгликоля получают действием галоидопроизводных на гликолят натрия при длительном нагревании реакционной смеси. Например, диметиловый эфир этиленгликоля впервые был получен Lieppert'ом⁹⁷ следующим образом: 10 г металлического натрия было предварительно растворено в абсолютном этиловом спирте, потом к смеси прибавлялось 14 г этиленгликоля и после прибавления гликоля алкоголь был отогнан из реакционной смеси нагреванием последней в струе сухого водорода при температуре нагревания, доходящей под конец до 140°. После отгонки алкоголя колба была присоединена к обратно поставленному холодильнику и к реакционной смеси прибавлено 62 г иодистого метила. Эта смесь нагревалась при 60° в течение 190 часов.

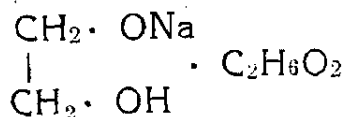
Как видно, метод Lieppert'a неудобен и неэкономичен, ибо требует высокой температуры в струе водорода и отнимает много времени.

С целью синтеза и исследования простых полных эфиров этиленгликоля, мы решили разработать удобный метод получения гликолята натрия, поскольку активность последнего зависит от степени чистоты его.

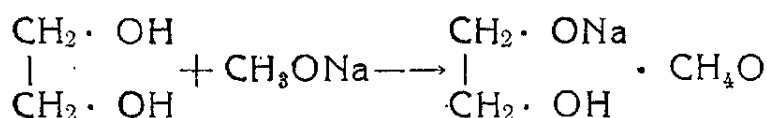
II. Новый метод получения динатрийгликолята



Известно, что при прямом действии металлического натрия на гликоль невозможно получить динатрийгликолят в чистом виде, если даже нагревать гликоль⁹⁸ при 150°. Обычно при этом получается мононатрийгликолят, связанный одной частицей гликоля:

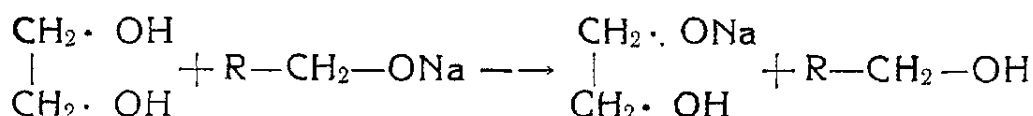


Кроме того, если при этом гликоль соприкасается с воздухом, то всегда реакция сопровождается частичным обугливанием гликоля⁹⁹. Однако, в 1890 г. de Forcrand¹⁰⁰ показал, что гликоли обладают способностью, вытесняя алкоholes из алкоholes, образовать неполный гликолят, причем этот гликолят соединяется с вытесненным алкоholeм и дает красивые кристаллы:

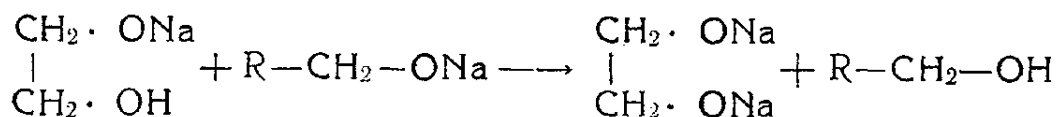


Оказывается, нагреванием при высокой температуре в струе водорода удается получить динатрийгликолят. Для получения последнего 1 г-экв. металлического натрия (23 г) растворяется в 3—4 г-мол. абсолютного первичного алкоholes. После охлаждения образовавшегося алкоholeта прибавляется 1 г-мол. гликоля (62 г), при этом кристаллы алкоholeта легко растворяются в гликоле с выделением тепла. Затем смесь нагревается на масляной бане в струе водорода, две-третьи алкоholes отгоняются, после чего температура медленно повышается до 150—160°. При дальнейшем нагревании спирт целиком отгоняется, а в перегонной колбе остается динатрийгликолят в виде белого порошка. Для удаления следов спирта нагревание лучше произвести в вакууме¹⁰¹.

Таким образом выясняется, что гликоль даже на холоду способен вытеснить первичный алкоhole из его металлических дериватов, алкоholeтов, а освобождающийся алкоhole тотчас же соединяется с мононатрийгликолятом, образуя кристаллические соединения:

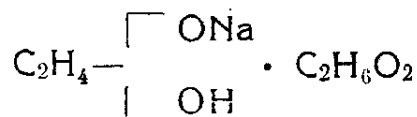


При нагревании смеси вторая молекула алкоholeта действует на вторую гидроксильную группу гликоля:



После отгонки алкоholes в струе водорода, в вакууме получается динатрийгликолят. Этот метод получения гликолята показывает, что алкоhole вытесняется гликолем из алкоholeтов подобно тому, как слабая кислота вытесняется из соли сильной кислотой.

Наконец, Chablay¹⁰² в 1917 г. с целью получения динатрийгликоля применял, как растворитель, жидкий аммиак, т. е. действовал в специальном аппарате на гликоль соединением $\text{Na} \cdot \text{NH}_3$. Таким образом сначала он получил соединение мононатрийгликолята с гликолем в виде кристаллического вещества:



а затем, нагревая последний при 200—220° в струе сухого водорода, получил динатрийгликолят.

Так как динатрийгликолят получается при нагревании не ниже 150°, то мы считаем нужным заменить аммиак чистым сухим амином. С другой стороны, если принять во внимание тот факт, что и гликоль и алкоhole с мононатрийгликолятом дают очень прочное соединение, то само собою разумеется, что динатрийгликолят, по-

лученный указанными выше методами, все же не будет совсем чистым,—он будет содержать в себе следы алкоголя или гликоля или же соединение моногликолята с алкоголем или гликолем. Желая получить чистый динатрийгликолят, свободный от кристаллизационного алкоголя или гликоля и от примеси, мы выработали следующую методику получения динатрийгликолята.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В двухлитровую круглодонную колбу наливают 430 г свеже-перегнанного сухого анилина и туда же прибавляют 46 г размельченного по методу Brühle¹⁰³ металлического натрия, причем блестящая натриевая пыль моментально покрывается синевато-серым налетом, а анилин окрашивается в синевато-грязный цвет. Потом колбу нагревают на масляной бане, соединив с обратным воздушным холодильником, капельной воронкой и хорошо действующей мешалкой. Холодильник и капельная воронка снабжаются хлор-кальциевой трубкой с натронной известью, затем смесь 62 г безводного гликоля и 100 г анилина по каплям прибавляется в колбу.

Реакция идет с бурным выделением водорода, и все время образуется белый осадок. Затем реакционная смесь превращается в белую кашу. После прибавления гликоля нагревание продолжается еще 4 часа. Потом анилин экстрагируется сухим эфиром в специальном аппарате, который напоминает аппарат Сокслета и может быть перестроен из последнего следующим образом. Холодильник аппарата снимается и надевается мешалка с ртутным затвором. К пробке аппарата припаивается отводная трубка, с которой соединяется обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, наполненной натронной известью. Вместо гильзы в цилиндр аппарата вставляется специальный фильтр, представляющий собой растянутый на деревянном кольце марлевый круг. Фильтр находится над отводной трубкой в цилиндре.

После эфирной вытяжки динатрийгликолят представляет собой белый осадок, смоченный эфиром. Чтобы удалить следы эфира, динатрийгликолят быстро отжимается фильтровальной бумагой и вставляется в большой фарфоровой чашке в эксикатор над смесью безводного хлористого кальция и КОН в кусках. Спустя некоторое время динатрийгликолят превращается в белый блестящий порошок. Выход—90 г (85% от теоретического). Сохраняется в эксикаторе над твердым КОН.

Динатрийгликолят представляет собой очень гигроскопичный белый аморфный порошок: притягивая влагу, он разлагается на гликоль и едкий натр. В эфире и бензоле не растворяется, в спирте растворяется. При растворении в спирте моментально окрашивает последний в желтый цвет, а спустя некоторое время—в краснокоричневый.

Для выяснения качества динатрийгликолята, полученного по нашему методу, был приготовлен диэтиловый эфир гликоля.

$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

Диэтиловый эфир этиленгликоля | впервые был при-

$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$

готовлен в 1893 году Lieppert'ом¹⁰⁴ следующим образом. В запаянную трубку на 24 г динатрийгликолята, полученного по методу de Forcrand'a¹⁰⁵, он прибавил 68 г иодистого этила. Потом, запаяв трубку, нагревал ее при 75° в течение 8 суток.

Мы приготовили этот эфир следующим образом. К 28 г динат-

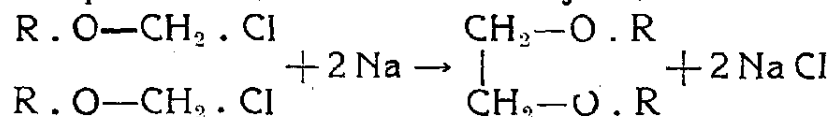
рийгликолята, приготовленного по нашему методу, было прибавлено 100 г свеже-перегнанного иодистого этила в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, в конце которого находилась хлор-кальциевая трубка с натронной известью. Колба нагревалась на водяной бане, гликолят постепенно превращался в белые кристаллы, спускаясь вниз и прилипая ко дну колбы. После 15-часового нагревания весь гликолят исчезал, а вместо него появлялись белые кристаллы NaJ. Потом реакционная жидкость перегонялась под уменьшенным давлением, и в результате было получено: 1) 20 г диэтилового эфира гликоля с t-рой кипения 45° под давлением 36 мм и 2) 30 г непрореагировавшего иодистого этила. Кроме того, в колбе осталось незначительное количество осмолившегося осадка. Выход—64,16%. Все свойства этилового эфира гликоля вполне совпали с литературными данными.

Этот опыт показывает, что динарийгликолят, полученный по нашему методу, является наиболее активным.

Параллельно с разработкой простого метода получения более активного гликолята натрия, были проведены работы с целью разработки более простого метода синтеза простых полных эфиров этиленгликоля. В результате этих работ нам удалось найти новый, совершенно оригинальный путь синтеза простых полных эфиров этиленгликоля.

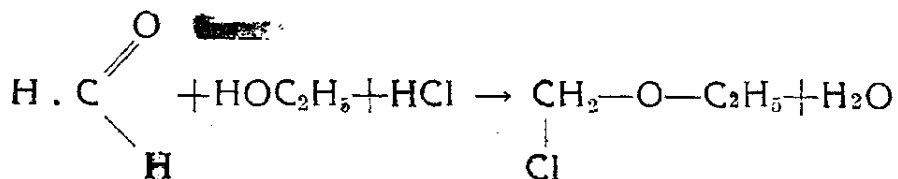
III. Новый метод синтеза простых полных эфиров этиленгликоля

Количество синтезированных простых полных эфиров этиленгликоля не так велико, причем они были синтезированы, как это было упомянуто выше, действием галоидопроизводных на гликолят натрия. Сущность нашего нового метода синтеза простых полных эфиров этиленгликоля заключается в действии металлического натрия на α-галоидэфиры в сухом бензоле в присутствии органического катализатора. Реакция идет по следующей схеме:



α-галоидэфиры, у которых галоид и атом кислорода связаны с одним и тем же атомом углерода, имеют большое значение. Возможность применения их для синтезов основана на том, что в α-галоидэфирах галоид обладает большой подвижностью, близкой к таковой в галоидангидридах кислот.

α-галоидэфиры получают чрезвычайно легко, например, при насыщении смеси формалина и спирта газообразным хлористым водородом, с выходом в 85—95%¹⁰⁶ в течение нескольких часов. Реакция идет по схеме:



Как показали наши опыты, металлический натрий при обыкновенной температуре действует на α-хлорэфиры медленно, с выделением небольшого количества теплоты. Реакция взаимодействия металлического натрия с α-хлорэфирами значительно ускоряется при умеренном нагревании. В случае же добавления к реакционной смеси малого количества диметиланилина скорость реакции увеличи-

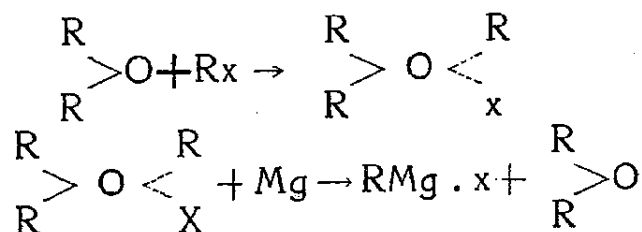
вается в несколько раз. Например, реакция между 0,2 г-мол. металлического натрия и 0,2 г-мол. α -хлорбутилового эфира $\text{CH}_3\text{—O—C}_4\text{H}_9$



сухом бензоле, при нагревании до 50—60°, заканчивается в течение 14—15 часов. В случае же добавления к указанной смеси еще 0,5—1 г диметиланилина реакция заканчивается уже в течение 4 часов.

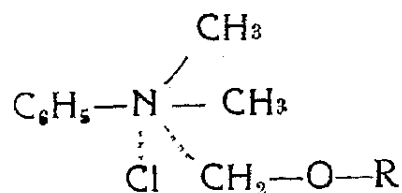
В результате этой реакции образуются простые эфиры этиленгликоля с хорошими выходами. Что касается ускоряющей роли диметиланилина, то, несомненно, его действие нужно рассматривать как каталитическое для данной реакции.

В течение последних десятилетий накопилось много материала по таким процессам в органической химии, в которых в качестве ускорителей реакции применяются уже не металлы и не их соединения, а чистое органическое вещество, не содержащее металлов. Среди этих органических катализаторов видное место занимают кислородные и азотистые органические соединения. Некоторые органические катализаторы были известны уже давно. К числу реакций этого рода относится, прежде всего, известная реакция Перкина, осуществленная им в 1856 г. Как известно, эта реакция состоит в уплотнении бензойного альдегида с уксуснокислым натрием в коричную кислоту в присутствии уксусного ангидрида. В настоящее время известно, что она протекает и под влиянием аминов. В 1901 г. к таким реакциям прибавилась знаменитая реакция Гриньяра, сыгравшая колоссальную роль во всей органической химии. Было доказано, что эфир в этой реакции играет роль катализатора, образуя промежуточно нестойкие оксониевые соединения:



Чтобы ярче подчеркнуть каталитическую роль эфира при этой реакции, Челинцев¹⁰⁷ в 1904 г. взял вместо эфира третичный амин — диметиланилин. Этот амин оказался активным уже в небольших количествах (несколько капель) в среде таких индифферентных растворителей, как бензол, бензин и т. д.

В 1908 г. Н. Brunner¹⁰⁸ нашел, что амины, в частности этиламин, ускоряют реакцию иодистого метила и иодистого этила с натрием. Роль диметиланилина в нашей реакции очевидно объясняется образованием промежуточного соединения

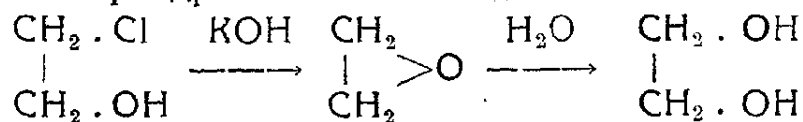


Вследствие происходящей, при образовании этого комплексного соединения, диссоциации хлора, последний легче вступает в реакцию с металлическим натрием. С другой стороны, поскольку α -хлор-эфиры содержат эфирный кислород, способный переходить в оксоновые соединения, очевидно, в данном случае мы имеем дело с комбинированным действием кислородного и азотистого органических катализаторов.

Наш метод синтеза простых полных эфиров этиленгликоля имеет

большое преимущество перед существующими методами, например, перед методом синтеза полных эфиров этиленгликоля действием галлоидпроизводных на гликолят натрия, ибо по нашему методу простые полные эфиры гликоля получаются минуя синтез самого гликоля.

Как известно, синтез этиленгликоля является одним из сложных процессов в промышленности органической химии. Для получения этиленгликоля было взято много патентов, однако, из предложенных методов наибольший успех имеет метод получения этиленгликоля через этиленхлоргидрин и окись этилена по схеме:



Гомберг установил важный факт, что этиленхлоргидрин можно получить одновременным пропусканием в воду хлора и этилена¹⁰⁹. В настоящее время этиленхлоргидрин получается именно по этому методу.

В большинстве методов получения этиленхлоргидрина мы встречались с применением в качестве источника олефиновых углеводородов газов крекинга нефти или газов коксовых углей. Продукты реакции состоят здесь не только из этиленхлоргидрина, — в них встречаются также и хлоргидрины пропилена, а иногда и высших гомологов олефинов. В виду этого исходное сырье подвергается специальной очистке.

Этиленхлоргидрин по указанному методу получается в виде 8—10% водного раствора¹¹⁰.

Окись этилена с выходом 83% можно получить действием твердой KOH на 80%-ый этиленхлоргидрин, полученный из 8—10% водного раствора последнего перегонкой бензолом.

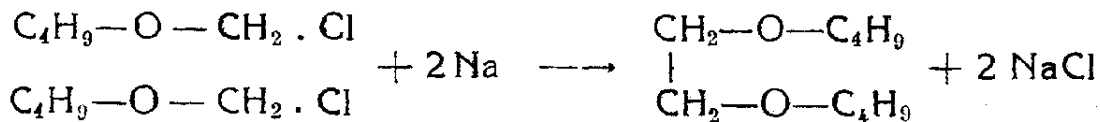
Гидратация окиси этилена в кислой среде приводит к образованию водного раствора этиленгликоля. Концентрация последнего повышается выпариванием раствора гликоля в вакууме.

Все перечисленные выше факты показывают, что метод получения простых полных эфиров через гликоль гораздо сложнее, чем предложенный нами способ.

В этой работе описывается синтез дибутилового, диизоамилового и диоктилового эфиров этиленгликоля, несинтезированных и неизученных ранее.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез дибутилового эфира этиленгликоля



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, к смеси 50 мл сухого бензола, содержащего 1 г диметиланилина и 2,3 г размельченного металлического натрия, было прибавлено 13 г свежего α -хлорбутилового эфира $\text{CH}_2\text{—O—C}_4\text{H}_9$, при непрерывном перемешивании.

|
Cl

Прибавление хлорбутилового эфира производилось постепенно, по каплям, через капельную воронку; при этом реакция начинается с выделением теплоты и температура реакционной смеси доходит до 45—50°. По мере прибавления хлорэфира металлический натрий

растворяется с выпадением мелкого кристаллического осадка, и прозрачная реакционная жидкость постепенно переходит в непрозрачное состояние. После прибавления хлорэфира температура реакционной смеси поддерживается нагреванием реакционной колбы на электрической песчаной бане при температуре 50—60° (термометр в бане), с непрерывным перемешиванием в течение 4 часов. После исчезновения из реакционной смеси характерного запаха хлорэфира, нагревание и перемешивание прекращаются и реакционная смесь промывается последовательно водой, 15%-ой серной кислотой и снова водой. Потом реакционная жидкость сушится над прокаленным хлористым кальцием. После сушки бензол был отогнан перегонкой через дефлегматор, а оставшаяся жидкость желтоватого цвета была расфракционирована и получены следующие фракции:

- I. 150—190° 2,1 г
- II. 190—193° 4,8 "
- III. Остаток 0,6 "

Исследование фракции II с температурой кипения 190—193°

Исследование показало, что фракция является искомым дибутиловым эфиром этиленгликоля. Были определены физико-химические константы этого нового эфира этиленгликоля.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1418 г вещества; 20,1940 г бензола; $\Delta t = 0,209$

Найдено $M = 172,0$

$C_{10}H_{22}O_2$ Вычислено $M = 174$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{21}^{20} = 0,8458$

$n_D^{20} = 1,4085$

$d_4^{20} = 0,8442$

Найдено $MR = 50,920$

$C_{10}H_{22}O_2$

Вычислено $MR = 51,066$

Анализ

0,1394 г вещества; 0,3488 г CO_2 и 0,1548 г H_2O

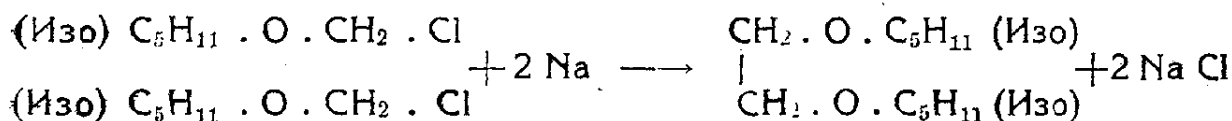
Найдено % C = 68,23 и % H = 12,43

$C_{10}H_{22}O_2$

Вычислено % C = 68,96 и % H = 12,64

Дибутиловый эфир этиленгликоля представляет собой бесцветную прозрачную жидкость приятного запаха, в воде нерастворяется.

2. Синтез диизоамилового эфира этиленгликоля



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, к смеси 50 мл сухого бензола, содержащего 1 г диметил анилина и 4,6 г металлического натрия, прибавлялось 27,2 г свежего α -хлоризоамилового эфира, при непрерывном перемешивании. После прибавления хлорэфи-

ра нагревание и перемешивание реакционной смеси на электрической песчаной бане при температуре 50—60° продолжалось 4,5 часов. Потом реакционная смесь последовательно промывалась водой, 15%-ой серной кислотой и снова водой. По просушивании над хлористым кальцием бензол был отогнан, а жидкость, оставшаяся в перегонной колбе, подвергалась фракционированной перегонке. Были получены следующие фракции:

- I. 85—195° 0,5 г
- II. 195—212° 2,5 „
- III. 212—216° 8,5 „
- IV Остаток 1,2 „

Исследование фракции III с температурой кипения 212—216°

Эта фракция оказалась искомым диизоамиловым эфиром этиленгликоля. Были определены физико-химические константы этого эфира.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,5114 г вещества; 19,5768 г бензола; $\Delta t=0,665$

Найдено $M=201,13$

$C_{12}H_{26}O_2$ Вычислено $M=202$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{20}=0,8463$

$n_D^{20}=1,4177$

$d_{20}^{20}=0,8480$

Найдено $MR=60,120$

$C_{12}H_{26}O_2$ Вычислено $MR=60,902$

Анализ

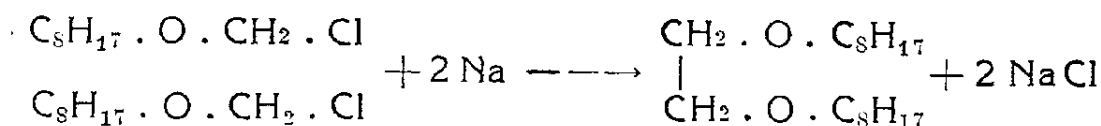
0,1622 г вещества; 0,4228 г CO_2 ; 0,1832 г H_2O

Найдено %C=71,09 и %H=12,64

$C_{12}H_{26}O_2$ Вычислено %C=71,28 и %H=12,87

Диизоамиловый эфир этиленгликоля представляет собой маслообразную прозрачную жидкость с приятным запахом, в воде не растворяется.

3. Синтез диоктилового эфира этиленгликоля



В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, к смеси 50 мл сухого бензола, содержащего 1 г диметиланилина и 5 г металлического натрия, прибавлялось 32 г α -хлороктилового эфира, при непрерывном перемешивании. После этого нагревание продолжалось при температуре 50—60°, тоже при непрерывном перемешивании, в течение 4 часов. Затем реакционная смесь промывалась водой, 15%-ой серной кислотой и снова водой. После сушки над хлористым кальцием бензол был отогнан, а жидкость, оставшаяся в перегон-

ной колбе, подверглась вакуумной перегонке. Были получены следующие фракции:

I.	60—178°	10 мм	1,3 г
II.	178—180°	10 "	12,3 "
III.	Остаток	"	1,8 "

Исследование фракции II с трой кипения
178—180° под давлением 10 мм

Эта фракция оказалась искомым диоктиловым эфиром этиленгликоля. Были определены физико-химические константы этого эфира.

Определение молекулярного веса криоскопически
в бензоле

I.	0,224 г вещества;	19,954 г бензола;	$\Delta t=0,204$
II.	0,5052 г вещества;	19,5886 г бензола;	$\Delta t=0,458$

Найдено $M=281,9; 288,33$

$C_{18}H_{38}O_2$ Вычислено $M=286$

Определение удельного веса и рефракции

$$d_{20}^{20,5}=0,8438$$

$$n_D^{20,5}=1,4353$$

$$d_4^{20,5}=0,8423$$

Найдено $MR=88,650$

Вычислено $MR=88,610$

Анализ

0,1724 г вещества; 0,4765 г CO_2 и 0,2034 г H_2O

Найдено % C=75,38 и % H=13,18

Вычислено % C=75,52 и % H=13,28

Диоктиловый эфир этиленгликоля представляет собой маслообразную прозрачную жидкость.

Из двух проработанных нами методов получения эфиров этиленгликолей—при помощи активного динатрийгликолята и при помощи воздействия металлического натрия на α -галогидоэфиры в сухом бензоле—безусловно следует отдать предпочтение последнему, как наиболее простому и доступному, потому что исходные α -галогидоэфиры получаются без всяких затруднений и с хорошими выходами; так же легко и просто идет и основная реакция—отнятие галоида при помощи металлического натрия.

Мы надеемся, что разработанный метод поможет внедрению в промышленность целого ряда новых, ценных по своим свойствам веществ.

Глава III

Производные ацетиленовых γ -гликолей

Простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей

Мы уже говорили в I и II главах этой работы о малой изученности простых эфиров метилен- и этиленгликолей. Еще в большей степени относится это к простым эфирам ацетиленовых гликолей.

Соединения, содержащие в своей молекуле тройную связь, относятся к интереснейшим представителям органических веществ, обладающим большим запасом внутренней энергии. Кроме того, в частности эфиры, содержащие тройную связь, относятся к носителям исключительно приятного аромата; особенно это относится к ацетиленовым эфирам ароматического ряда. Кроме того, весьма возможно, что ацетиленовые эфиры могут являться очень ценными присадками к некоторым техническим веществам, имеющим важное значение в народном хозяйстве.

Необходимость получения этих редких веществ побудила нас направить свои усилия к выработке наиболее доступного метода получения простых эфиров гликолей ацетиленового ряда. В настоящей работе нами дан способ получения простых эфиров ацетиленовых гликолей жирного и ароматического ряда.

I. Синтез полных эфиров тетраметилбутиндиола

Ацетиленовые γ -гликоли, как двуатомные спирты, могут давать полные и неполные простые эфиры. Полные эфиры этих непредельных γ -диолов изучены совершенно недостаточно, а моноэфиры их почти не изучены.

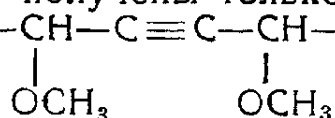
Диметиловый эфир бутиндиола $\text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2$ был получен

$$\begin{array}{ccc} \text{CH}_2\text{—C}\equiv\text{C—CH}_2 & & \\ | & & | \\ \text{OCH}_3 & & \text{OCH}_3 \end{array}$$

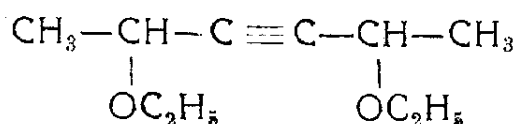
Gauthier ¹¹¹ действием монохлорметилового эфира $\text{CH}_3\text{O—CH}_2\cdot\text{Cl}$ на диагнийдибромацетилен $\text{C}\equiv\text{CMgBr}$; этим же методом он полу-

$$\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{CMgBr} \\ | \\ \text{MgBr} \end{array}$$

чил и другие члены гомологов эфиров бутиндиола, как-то: диэтиловый, диизопропиловый, диизобутиловый и диизоамиловый эфир бутиндиола. Что касается эфиров других гликолей, то автором по указанному методу получены только диметиловый эфир диметилбу-



эфира $\text{CH}_3 \cdot \text{O}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ и диэтиловый эфир диметилбутиндиола

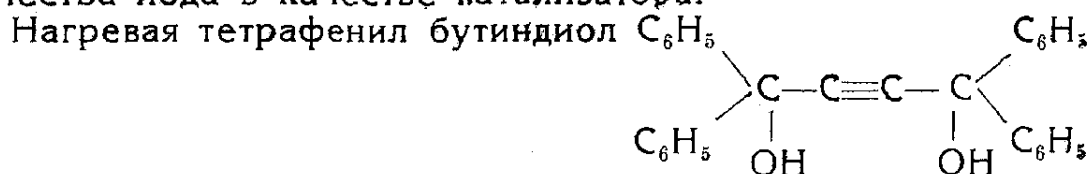


из α -монохлорэтилового эфира $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

Согласно указаниям автора, все эти простые эфиры ацетиленовых γ -диолов устойчивы и представляют труднорастворимые в воде жидкости; они легче воды.

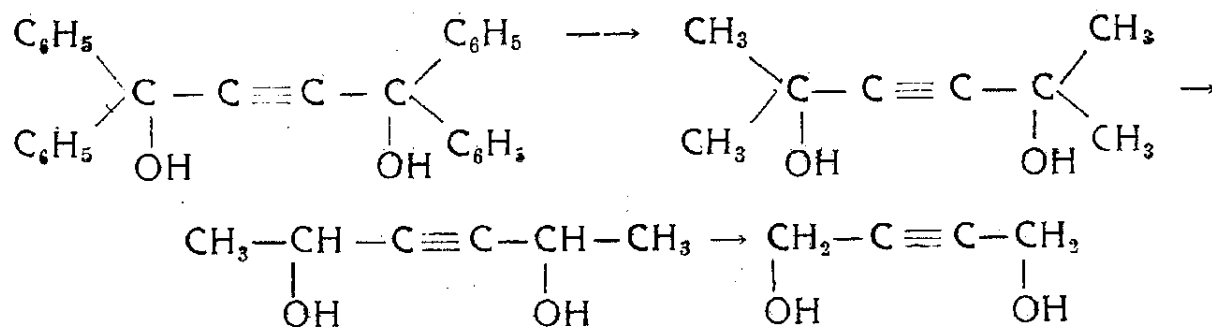
Однако, по методу Gauthier совершенно невозможно получить моноэфиры указанных диолов; точно так же он мало пригоден для синтеза даже полных эфиров третичных диолов.

А. Арбузов¹¹² в 1921 г. проводил опыты получения простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей непосредственной этерификацией с одноатомными предельными спиртами в присутствии ничтожного количества иода в качестве катализатора.



с этиловым и метиловым спиртами на водяной бане в присутствии иода в течение нескольких часов, он мог выделить диэтиловый эфир тетрафенилбутиндиола с температурой плавления $119-120^\circ$, моноэтиловый эфир с температурой плавления 107° и диаметиловый эфир тетрафенилбутиндиола с температурой плавления $111-112,5^\circ$.

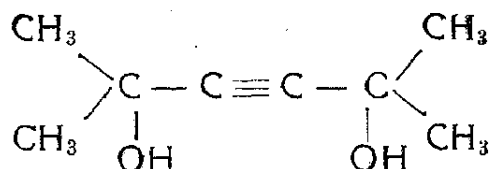
Но этот метод не был применен автором для этерификации других ацетиленовых γ -гликолей, между тем как приходится сомневаться в пригодности его для этерификации диолов жирного ряда, особенно таких, в которых гидроксильные группы находятся в первичном и вторичном положениях. Так как подвижность гидроксильных групп этих диолов должна находиться в линейной зависимости от степени полярности углеродных атомов, удерживающих гидроксильные группы, то скорость этерификации диолов с предельными одноатомными спиртами должна уменьшаться в направлении:



Наши опыты подтвердили указанную зависимость у ацетиленовых γ -гликолей.

Если этерификация тетрафенилбутиндиола в условиях, указанных

А. Арбузовым, происходит полностью в течение нескольких часов, то этерификация тетраметилбутиндиола



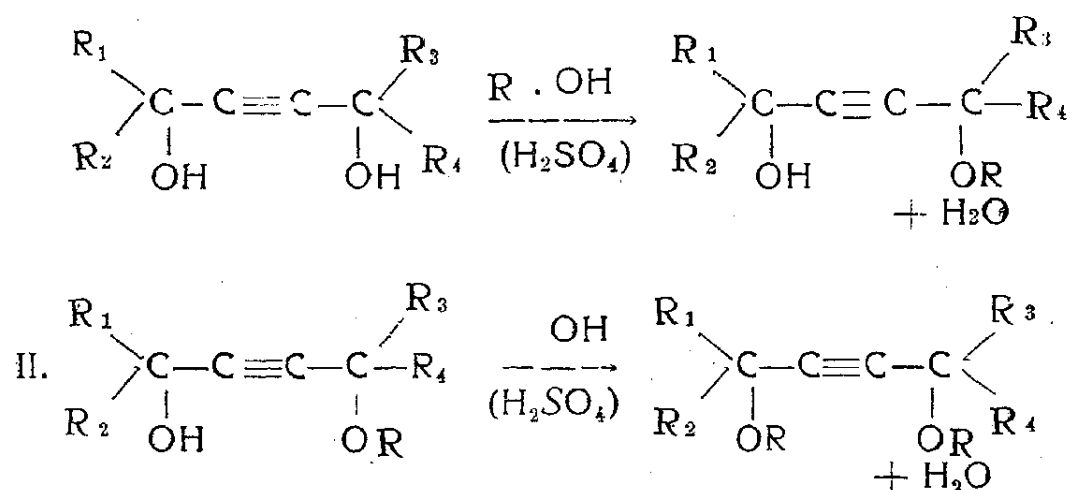
проведенная нами в тех же условиях, происходила в течение 30—40 часов.

Диметилбутиндиол $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{C} \equiv \text{C} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$ в этих условиях

вовсе не этерифицируется, поэтому, очевидно, для этерификации ацетиленовых γ -гликолей жирного ряда необходимо брать более сильный реагент, чем иод, что и было нами сделано.

В настоящей работе была поставлена задача синтеза простых полных эфиров ацетиленовых γ -диолов. Исходные ацетиленовые γ -диола синтезировались по методу Иоцича¹¹³.

Было изучено взаимодействие тетраметилбутиндиола и ряда других жирных и ароматических ацетиленовых диолов с различными одноатомными предельными спиртами, в присутствии небольшого количества концентрированной серной кислоты, при температуре 60—90°. Этерификация диолов происходит в двух фазах:



Интересно отметить, что синтез указанных эфиров осуществляется одинаково легко и с водными спиртами. Поэтому взятые нами спирты были пущены в реакцию без предварительной очистки и сушки. При указанных условиях чрезвычайно легко этерифицируются все ацетиленовые γ -гликоли ароматического ряда и третичные гликоли жирного ряда. Последние в присутствии малого количества серной кислоты в течение 6—7-часового нагревания на водяной бане этерифицируются с выходами 80—85% от теории.

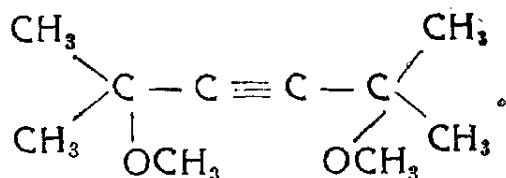
Все полученные нами простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей, несмотря на их относительно высокие температуры кипения и содержание в своей молекуле тройной связи, легко перегоняются под обыкновенным давлением, не разлагаясь, и могут очищаться фракционированной перегонкой. Эти эфиры обладают приятным эфирным запахом и показывают достаточную устойчивость по отношению к действию кислорода воздуха в течение длительного периода, на-

пример, метиловый эфир тетраметилбутиндиола, который после пребывания в пробирке в течение 8 месяцев не показал никакого существенного изменения, но по отношению к некоторым химическим реагентам, как бромная вода, раствор перманганата калия и т. д., проявляет активность, свойственную обычным непердельным соединениям.

В этой части работы описываются только простые полные эфиры тетраметилбутиндиола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Диметиловый эфир тетраметилбутиндиола



Было взято 30 мл продажного метилового спирта (содержащего 4 мл концентрированной серной кислоты) и к нему прибавлено 14 г тетраметилбутиндиола с температурой плавления 93—94°. Смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 8 часов при температуре 60—65° (термометр был в бане). В процессе реакции смесь разделялась на два слоя. После окончания реакции верхний слой отделялся от нижнего, и из последнего продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка была смешана с верхним слоем и просушена безводным сернокислым натрием. Эфир и избыток метилового спирта были отогнаны на водяной бане, затем оставшаяся в перегонной колбе жидкость была подвергнута фракционированной перегонке под обыкновенным давлением; при этом были получены фракции:

I. 80—160° 4 г

II. 160—170° 12 „

При повторной перегонке фракции 160—170° был выделен искомый метиловый диэфир с температурой кипения 163°, в количестве 10 г. Выход 60% от теоретического, считая на израсходованный диол.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1586 г вещества; 18,859 г бензола; $\Delta t = 0,245$

Найдено $M = 175,8$

Вычислено $M = 170$

Определение удельного веса и показателя преломления

$$d_{20}^{20} = 0,8741$$

$$n_D^{20} = 1,433$$

Найдено $MR=50,55$

$C_{10}H_{18}O_2$

Вычислено $M=49,664$

Анализ

0,1216 г вещества; 0,3142 г CO_2 и 0,119 г H_2O

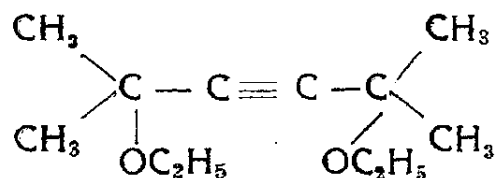
Найдено % $C=70,47$ и % $H=10,95$

Вычислено % $C=70,59$ и % $H=10,53$

От действия реактива Гриньяра газ не выделяется.

Диметилловый эфир гликоля представляет собой прозрачную, слегка желтоватую подвижную жидкость с приятным запахом и температурой застывания -110° .

2. Диэтиловый эфир тетраметилбутиндиола



Было взято 100 г этилового спирта (96%), содержащего 7 мл H_2SO_4 , и прибавлено к нему 28 г тетраметилбутиндиола; смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 6 часов при температуре $70-75^\circ$.

После обычной операции выделена фракция с температурой кипения 175° под обыкновенным давлением, в количестве 25 г. Выход—66% от теоретического.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,2704 г вещества; 26,46 г бензола; $\Delta t=0,282$

Найдено $M=185,5$

$C_{12}H_{22}O_2$ Вычислено $M=198$

Определение удельного веса и показателя преломления

$d_{20}^{20}=0,8774$

$n_D^{21}=1,4352$

Найдено $MR=58,92$

$C_{12}H_{22}O_2$ Вычислено $MR=58,61$

Анализ

0,1347 г вещества; 0,3590 г CO_2 и 0,1340 г H_2O

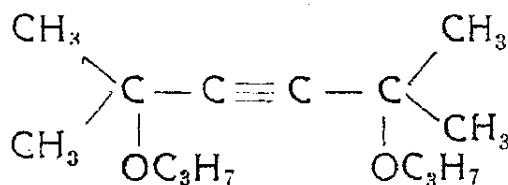
Найдено % C=72,68 и % H=11,13

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_2$ % C=72,73 и % H=11,11

Проба на активный водород по Чугаеву-Церевитинову дала отрицательный результат.

Диэтиловый эфир тетраметилбутиндиола представляет собою подвижную, слегка желтоватую жидкость с температурой кипения 175° и температурой застывания -94° . В воде не растворяется, обладает приятным цветочным запахом.

3. Дипропиловый эфир тетраметилбутиндиола



Было взято 80 г продажного н-пропилового спирта (содержащего 5 мл концентрированной серной кислоты) и прибавлено к нему 28 г диола. Смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 6 часов при температуре $80-90^\circ$.

После обычной операции была выделена фракция с температурой кипения $184-186^\circ$ под обыкновенным давлением, в количестве 15 г.

Определение молекулярного веса криоскопически
в бензоле

0,289 г вещества; 19,47 г бензола; $\Delta t = 1,351$

Найдено $M = 216,5$

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Вычислено $M = 226$

Определение удельного веса и показателя
преломления

$d_{20}^{20} = 0,8591$

$n_D^{20} = 1,4390$

Найдено $MR = 69,21$

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ Вычислено $MR = 70,136$

Анализ

0,1322 г вещества; 0,3592 г CO_2 и 0,1365 г H_2O

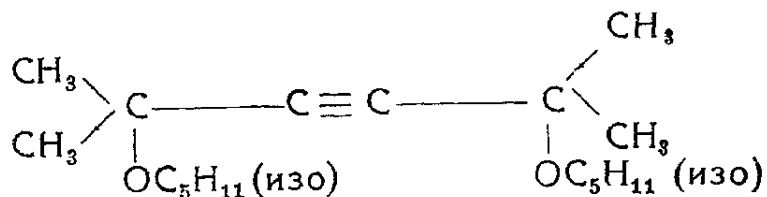
Найдено % C=74,12 и % H=11,59

Вычислено % C=74,34 и % H=11,504

Проба на активный водород по Чугаеву-Церевитинову показала отсутствие гидроксильных групп.

Пропиловый диэфир тетраметилбутиндиола представляет собою подвижную желтоватую жидкость. Температура кипения 184—186°. В воде не растворяется, но хорошо растворяется в эфире, бензоле, спирте. Температура застывания—82°.

4. Диизоамиловый эфир тетраметилбутиндиола



Было взято 80 г неочищенного изоамилового спирта, в нем растворено 7 мл концентрированной серной кислоты и к нему прибавлено 28 г тетраметилбутиндиола.

Смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 7 часов при температуре 90—95°.

После обычных операций была выделена фракция с температурой кипения 120—160° под давлением 40 мм, в количестве 25 г. Эта фракция была подвергнута фракционированной перегонке под обыкновенным давлением. Из нее была выделена фракция с температурой кипения 240-242°—23 г.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1296 г вещества; 21,423 г бензола; $\Delta t = 0,1136$

Найдено $M = 272,7$

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Вычислено $M = 282$

Определение удельного веса и показателей преломления

$d_{20}^{20} = 0,8432$ $n_D^{20} = 1,4386$

Найдено $MR = 87,89$

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Вычислено $MR = 86,608$

Анализ

0,1532 г вещества; 0,4301 г CO_2 и 0,1651 г H_2O

Найдено % C = 76,57 и % H = 12,060

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ Вычислено % C = 76,59 и % H = 12,057

Проба на активный водород по Чугаеву-Церевитинову показала отсутствие гидроксильных групп.

Диизоамиловый эфир тетраметилбутиндиола представляет собой желтоватую нерастворимую в воде жидкость с температурой кипения 240—242° и застывания—67°.

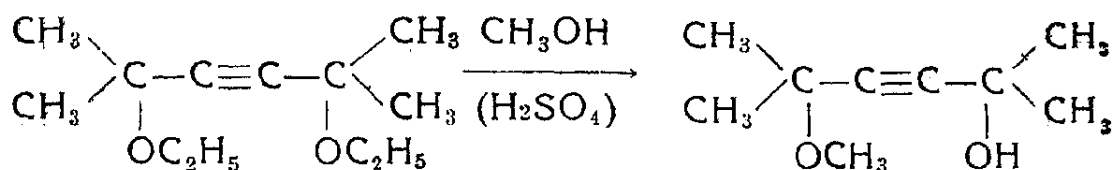
Алкоголиз простых эфиров тетраметилбутиндиола

С целью доказательства строения полученных эфиров нами были проведены опыты алкоголиза диэтилового и диизоамилового

эфира тетраметилбутиндиола, действием метилового спирта в присутствии серной кислоты.

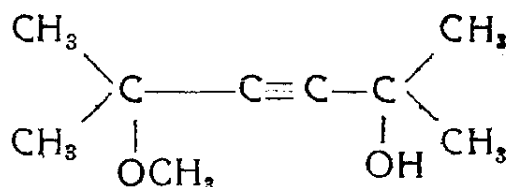
ОПИСАНИЕ ОПЫТОВ

1. Алкоголиз диэтилового эфира



В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, было взято 40 г метилового спирта (содержащего 3 см³ концентрированной серной кислоты) и туда же прибавлено 10 г диэтилового эфира тетраметилбутиндиола, имеющего следующие константы: температура кипения 175°, $n_D^{20}=1,4352$, $d_{20}^{20}=0,8774$.

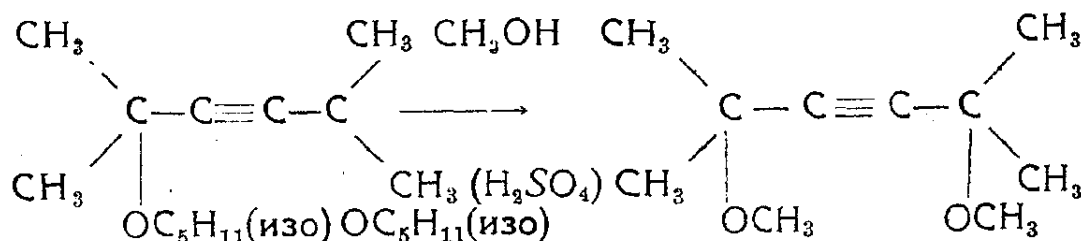
Смесь нагревалась при непрерывном перемешивании в течение 9 часов при температуре 60—65° (реакционная смесь нейтрализована раствором соды до удаления серной кислоты), продукты реакции экстрагировались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась прокаленным поташем, и по удалении эфира и метилового спирта из оставшейся жидкости было выделено 2 г непрореагировавшего диэтилового эфира и 4 г монометилового эфира тетраметилбутиндиола



с константами: температура кипения 163—164°, $d_{20}^{20}=0,8946$, $n_D^{20}=1,4362$.

Так как для алкоголиза нами был взят не абсолютный, а водный спирт, как и вообще при синтезе простых эфиров ацетиленовых γ-гликолей, то в данном случае образование монометилового, вместо диаметилового, эфира должно быть вполне естественным. Таким образом, в данном случае совместно с алкоголизом происходит и гидролиз диэтилового эфира тетраметилбутиндиола.

2. Алкоголиз диизоамилового эфира



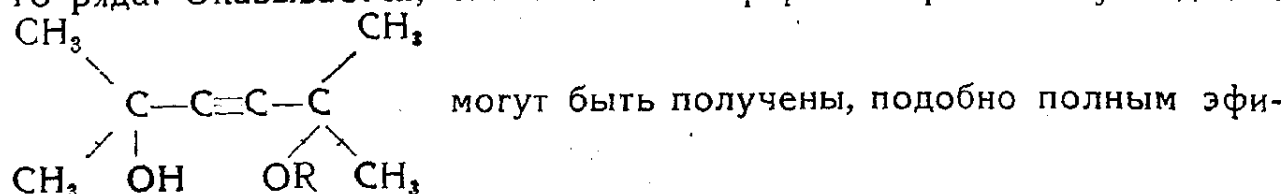
15 г диизоамилового эфира тетраметилбутиндиола с температурой кипения 220—222°, $d_{20}^{20}=0,8432$, $n_D^{20}=1,4386$ и 60 г абсолютного метилового спирта (содержащего 4 см³ концентрированной серной кислоты) нагревались в течение 6 часов при непрерывном перемешивании при т-ре 60—65°. Продукт реакции был нейтрализован раствором соды и экстрагирован эфиром, высушен и разогнан.

Получено 7 г изоамилового спирта с температурой кипения 128—130° и с характерным запахом и 6 г диаметилового эфира, тетраметилбутиндиола со следующими константами: температура кипения 163°, $d_{20}^{20}=0,8741$, $n_D^{20}=1,4332$.

Алкоголиз простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей проходит нормально, без изомеризации, что дает возможность установления строения полученных простых эфиров.

II. Синтез неполных эфиров тетраметилбутиндиола

Целью настоящей работы является исследование возможности синтеза неполных простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей жирного ряда. Оказывается, что неполные эфиры тетраметилбутиндиола



могут быть получены, подобно полным эфи-

рам того же гликоля, действием спирта на диол в присутствии серной кислоты, с той лишь разницей, что в случае синтеза неполных эфиров следует брать серной кислоты несколько меньше, чем в случае синтеза полных эфиров.

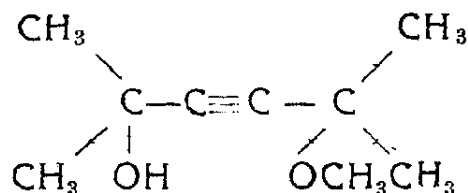
Для синтеза неполных эфиров тетраметилбутиндиола можно использовать обычные продажные спирты, без предварительной сушки и очистки.

Моноэфиры тетраметилбутиндиола представляют маслообразные жидкости с приятным запахом. Эти моноэфиры, в отличие от исходного гликоля, в воде не растворяются и термически более устойчивы, чем сам гликоль.

Монометиловый эфир, хранящийся в склянке больше года, не показал изменения в своих физико-химических константах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Монометиловый эфир тетраметилбутиндиола



Для этерификации было взято 250 г продажного метилового спирта, содержащего 10 мл концентрированной серной кислоты, и к нему прибавлено 70 г тетраметилбутиндиола с температурой плавления 92—93°. Смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 7 часов, при температуре 60—65°. В течение этого времени реакционная смесь становилась сначала желтой, а потом желтобурой. Затем эта смесь нейтрализовалась углекислым натрием, причем образовались два слоя: верхний отделялся от нижнего и из последнего делалось несколько эфирных вытяжек. Затем верхний слой смешивался с эфирными вытяжками, а после просушки прокаленным сернокислым натрием отгонялись сначала эфир, а потом нереагировавший метанол. Жидкость, оставшаяся в перегонной колбе, разгонялась в вакууме под остаточным давлением 19 мм, и таким образом были получены следующие фракции:

I. 90—105° 52 г

II. 105—120° 18 „

Первая фракция представляла собой прозрачную бесцветную жидкость, а вторая моментально кристаллизовалась в приемнике и имела температуру плавления 91—92°. После перекристаллизации в лигроине она имела температуру плавления 93—94° (следовательно, имеется нереагировавший гликоль).

Первая фракция была разогнана с маленьким, дефлегматором, обмотанным асбестовым шнуром, под обыкновенным давлением. Она почти целиком перегонялась при 174°. Изучение свойств этой фракции показало, что она является монометиловым эфиром гликоля.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,385 г вещества; 35 г бензола; $\Delta t = 0,339$

Найдено $M = 166,13$

Вычислено $M = 156$

Определение удельного веса и показателя преломления

$d_{20}^{20} = 0,8947$

$n_D^{20} = 1,4364$

Найдено $MR = 45,62$

$C_9H_{16}O_2$ Вычислено $MR = 44,928$

А н а л и з

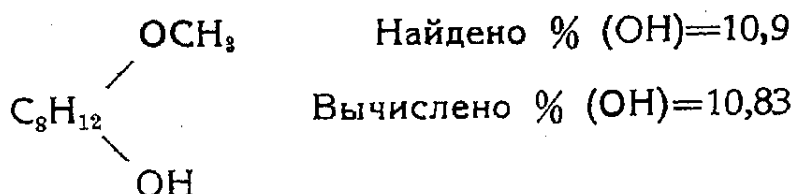
0,2186 г вещества; 0,554 г CO_2 и 0,2021 г H_2O

Найдено % $C = 69,120$ и % $H = 10,35$

$C_9H_{16}O_2$ Вычислено % $C = 69,221$ и % $H = 10,256$

Определение активного водорода по Чугаеву-Церевитинову

0,235 г вещества дали 36 cm^3 метана ($t = 17^\circ$) ($P = 752$ мм)

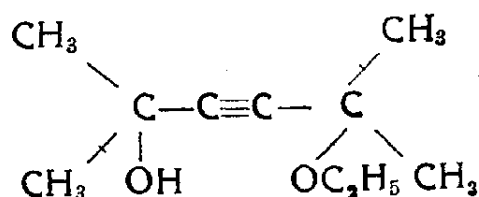


Найдено % $(OH) = 10,9$

Вычислено % $(OH) = 10,83$

Монометиловый эфир тетраметилбутиндиола представляет собой бесцветную жидкость с эфирным запахом, с температурой кипения 174°, не растворяется в воде, хорошо растворяется в спирте, эфире и бензоле. Быстро обесцвечивает бромную воду, не дает осадка с аммиачным раствором полухлористой меди. При стоянии в закрытой колбе больше года не замечается никаких изменений. Эфир получается с выходом 85% от теоретического.

2. Моноэтиловый эфир тетраметилбутиндиола



Было взято 30 г этилового спирта (96%), к нему прибавлено 2,6 мл концентрированной серной кислоты и 14 г тетраметил-бутиндиола. Нагревание при температуре 75—80° при непрерывном перемешивании длилось 4 часа.

После обычной операции были получены следующие фракции:

I. 90—92° 11 мм 13,5 г

II. Остаток 11 мм 0,7 „

Первая фракция при обыкновенном давлении целиком перегоняется при 184°. Таким образом, моноэтиловый эфир тетраметилбутиндиола получается с выходом 80,54% от теоретического.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле и нитробензоле

I. 0,1108 г вещества; 19,74 г бензола; $\Delta t = 0,160$

II. 0,1868 г вещества; 82,558 г нитробензола; $\Delta t = 0,339$

Найдено $M = 179,6; 183,2$

Вычислено $M = 170$

Определение удельного веса и показателя преломления

$d_{20}^{20} = 0,8852$ $n_D^{20} = 1,4370$

Найдено $M = 50,25$

$C_{10}H_{18}O_2$ Вычислено $M = 49,546$

Анализ

0,152 г вещества; 0,3943 г CO_2 и 0,1051 г H_2O

Найдено % C = 70,40 и % H = 10,69

Вычислено % C = 70,59 и % H = 10,58

Определение активного водорода по Чугаеву-Церевитинову

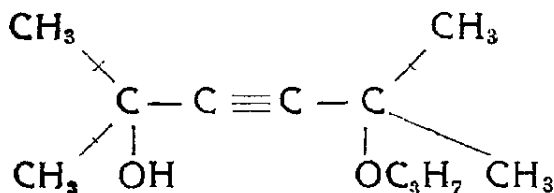
0,1536 г вещества дали 22 см³ метана ($t = 18^\circ$, $P = 766$ мм)

OC_2H_5 Найдено % (OH) = 10,35

C_8H_{12} Вычислено % (OH) = 10
OH

Этиловый моноэфир гликоля представляет собой бесцветную, прозрачную жидкость с приятным эфирным запахом, температурой кипения 184°, в воде не растворяется.

3. Монопропиловый эфир тетраметилбутиндиола



Было взято 37 г н-пропилового спирта, содержащего 12 мм H_2SO_4 , и 14 г тетраметилбутиндиола; смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 6 часов при температуре 80—85°.

После обычной операции были получены следующие фракции:

I. 48—50° 18 г

II. 90—103° 17 „

III. Остаток 0,5 „

Вторая фракция была подвергнута фракционированной перегонке. Вся жидкость перегонялась при 194—196°.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

I. 0,420 г вещества; 35 г бензола; $\Delta t=0,33$

II. 0,2528 г вещества; 26,776 г бензола; $\Delta t=0,26$

III. 0,116 г вещества; 18,5 г бензола; $\Delta t=0,177^\circ$

Найдено $M=186,2$; 185,9; 181,4

Вычислено $M=184$

Определение удельного веса и показателя преломления

$d_{20}^{20}=0,8726$

$n_D^{20}=1,4360$

Найдено $MR=55,13$

$C_{11}H_{20}O_2$

Вычислено $MR=54,164$

Анализ

0,1058 г вещества; 0,2761 г CO_2 и 0,1059 г H_2O

Найдено % $C=71,17$ и % $H=11,20$

Вычислено % $C=71,74$ и % $H=10,869$

Определение активного водорода по Чугаеву-Церевитинову

0,2148 г вещества дали 29,5 cm^3 CH_4 ($t=15,5^\circ$, $P=752$ мм)

OC_3H_7

Найдено % $OH=9,75$

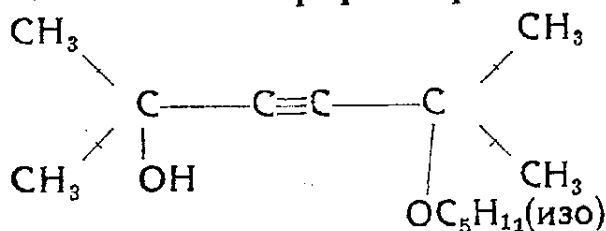
C_9H_{12}

Вычислено % $OH=9,23$

ОН

Пропиловый моноэфир тетраметилбутиндиола—бесцветная жидкость с эфирным запахом, в воде не растворяется, в эфире, бензоле и спирте растворяется хорошо; температура кипения 194—196°.

4. Моноизоамиловый эфир тетраметилбутиндиола



Было взято 60 г продажного неочищенного изоамилового спирта, содержащего 2,5 мл концентрированной серной кислоты, и 14 г тетраметилбутиндиола. Смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 5 часов при температуре 80—85°.

После обычной операции была получена маслообразная жидкость, из которой фракционированной перегонкой, сначала в вакууме, а потом под атмосферным давлением, было выделено 16 г жидкости с температурой кипения 208—210°. Выход 76,6% от теоретического.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1817 г вещества; 14,854 г бензола; $\Delta t=0,306$

Найдено $M=204,7$

$C_{13}H_{24}O_2$

Вычислено $M=212$

Определение удельного веса и показателя преломления

$$d_{20}^{20} = 0,8593$$

$$n_D^{20} = 1,4380$$

Найдено $MR=64,78$

$$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3 \quad \text{Вычислено } \text{MR}=63,39$$

Анализ

0,1326 г вещества: 0,3680 г CO_2 и 0,1434 г H_2O

Найдено % C=73,633 и % H=12,102

$$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2 \quad \text{Вычислено \% C}=73,59 \text{ и \% H}=11,321$$

Определение активного водорода по Чугаеву-Церевитинову

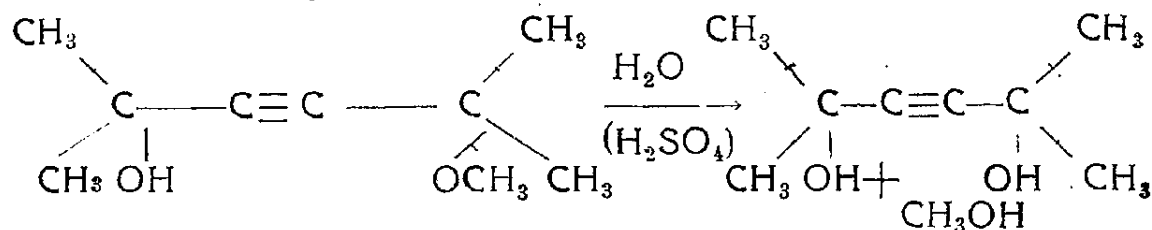
0,164 г вещества дали 13 см³ CH₄ (t=15,5°, P=752 мм)

C_5H_{11} Найдено % $\text{OH}=7,799$

C_8H_{12} Вычислено % $OH=8,019$

Изоамиловый моноэфир тетраметилбутиндиола представляет собой маслообразную жидкость, в воде нерастворимую, но хорошо растворимую в спирте, бензоле и эфире.

Гидролиз монометилового эфира



С целью доказательства строения полученных моноэфиров мы проводили гидролиз монометилового эфира тетраметилбутиндиола в кислой среде.

В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой с ртутным затвором и обратным холодильником, было взято 60 мл воды, в которой предварительно было растворено 3 мл концентрированной серной кислоты и туда же прибавлялось 8 г монометилового эфира тетраметилбутидиола с температурой кипения 74°.

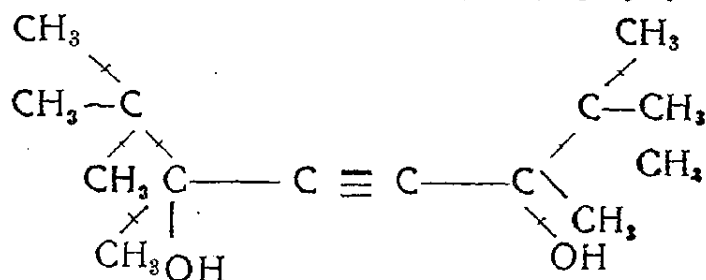
Смесь нагревалась при непрерывном и сильном перемешивании в течение 10 часов при температуре 70—80°, а затем была нейтрализована раствором соды. Продукт реакции был экстрагирован эфиром. Эфирная вытяжка сушилась безводным сернокислым натрием. После отгонки эфира на водяной бане в перегонной колбе осталась маслообразная жидкость желтого цвета. При охлаждении жидкость в колбе закристаллизовалась в сплошную массу. Путем перекристаллизации из лигроина было выделено 3,2 г тетраметилбутиндиола с температурой плавления 90—92°. Тот же самый гликоль при нагревании с концентрированным едким калием выделил ацетилен, давший характерные осадки с аммиачным раствором полухлористой меди.

Гидролиз монометилового эфира тетраметилбутиндиола показывает, что этерификация тетраметилбутиндиола в указанных условиях проходит нормально без изомеризации, и тройная связь оста-

ется нетронутой, что дает возможность установить строение полученных простых моноэфиров.

III. Синтез простых эфиров гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7 октин-4, диола-3,6

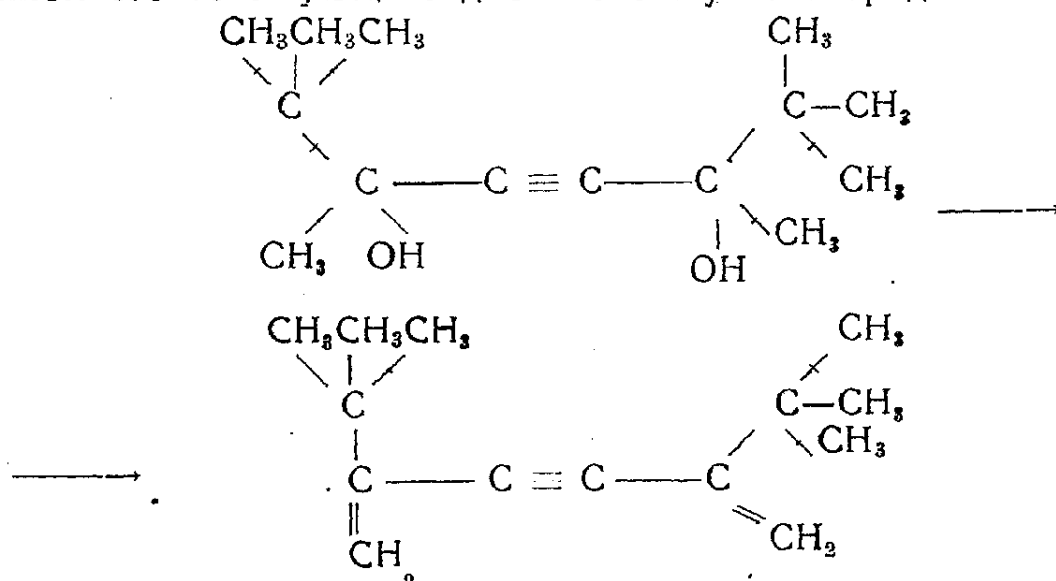
В предыдущих разделах нами был предложен метод синтеза простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей действием одноатомных спиртов на гликоль в присутствии малого количества серной кислоты в качестве катализатора. С целью выяснения возможности применения нашего метода для синтеза простых эфиров других ацетиленовых γ -гликолей жирного ряда, мы решили синтезировать простые эфиры гликоля, называемые гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7 октин-4, диола-3,6, имевшего структурную формулу



Синтез и исследование простых эфиров этого дитретичного гликоля, как представителя простых эфиров сильно разветвленных ацетиленовых γ -гликолей жирного ряда, имеют большой теоретический интерес.

Наши опыты показали, что этот метод является общим и может с одинаковой легкостью применяться также для синтеза простых эфиров других третичных ацетиленовых γ -гликолей.

Однако, следует отметить, что для этерификации указанного гликоля требуется гораздо меньшее количество серной кислоты, чем при этерификации первого представителя этого класса, т. е. при этерификации тетраметилбутиндиола, являющегося предметом одного из предыдущих сообщений, и что лишняя капля серной кислоты при этерификации гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7 октин-4, диола-3,6 приводит главным образом к дегидратации самого гликоля, с образованием соответствующего диенинового углеводорода по схеме



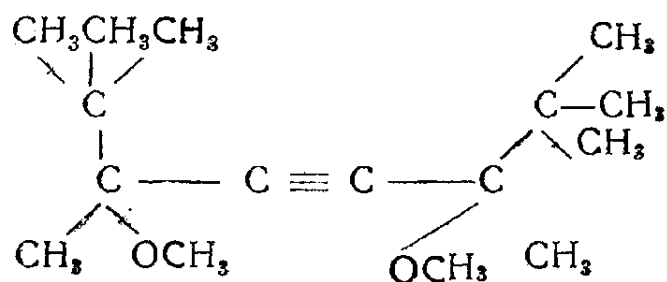
Точно также недостаточное количество серной кислоты не может благоприятствовать успешной этерификации гликоля, в силу чего гликоль, взятый в реакцию, в основном остается неизменным.

В этой части работы описывается синтез метилового, этилового и пропилового эфиров: гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6, особо интересовавших нас для других целей.

Полученные эфиры являются маслообразной прозрачной жидкостью, слаболимонного цвета и с приятным запахом. Все эти эфиры — устойчивые вещества и при перегонке под атмосферным давлением почти не осмоляются. В воде не растворяются, а хорошо растворяются в органических растворителях. После длительного хранения не было обнаружено признаков полимеризации эфиров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез диметилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6



Исходный гликоль был синтезирован действием димагний-дибром-ацетилена на пинаколин и очищался перекристаллизацией из лигроина. 14 г гликоля с температурой плавления 63—65° были растворены в 60 мл продажного метилового спирта, содержащего 3 мл концентрированной серной кислоты с удельным весом 1,84.

Реакционная смесь помещалась в круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой со ртутным затвором и обратным холодильником. Затем колба нагревалась на водяной бане при температуре 60-65° с сильным и непрерывным перемешиванием реакционной смеси в течение 6 часов.

По мере продолжения нагревания смеси последняя сначала желтеет, потом становится все более и более темной, а подконец разделяется на два слоя — нижний коричневый и верхний темнооранжевый.

При охлаждении колбы реакционная смесь нейтрализовалась постепенным прибавлением концентрированного водного раствора соды, до удаления свободной серной кислоты, т. е. до прекращения выделения углекислого газа.

Верхний слой отделялся делительной воронкой, а из нижнего слоя оставшаяся часть продуктов реакции экстрагировалась эфиром. Эфирная вытяжка смешивалась с верхним слоем, и полученная таким образом смесь сушилась безводным сернокислым натрием.

После отгонки на водяной бане эфира и непрореагировавшего метилового спирта, в перегонной колбе осталась маслообразная жидкость светлокоричневого цвета. Эта жидкость была подвергнута вакуумной перегонке и были получены следующие фракции:

I.	104—116°	10 мм	1,3 г
II.	116—127°	9 „	7,8 „
III.	127—130°	9 „	3,5 „
IV.	Остаток	—	1,2 „

Исследование фракции II с температурой кипения 116—127° под остаточным давлением 9 мм

Более близкое исследование показало, что эта фракция является искомым диметиловым эфиром гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин—4, диола—3,6.

Были определены физико-химические константы этого нового эфира.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,192 г вещества; 18,93 г бензола; $\Delta t = 0,2075$

Найдено $M = 250,7$

$C_{16}H_{30}O_2$ Вычислено $M = 254$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{22,5^\circ} = 0,8899$

$n_D^{22,5} = 1,4540$

Найдено $MR = 77,290$

$C_{16}H_{30}O_2$ Вычислено $MR = 77,372$

А н а л и з

0,172 г вещества; 0,4792 г CO_2 и 0,1763 г H_2O

Найдено % $C = 75,98$ и % $H = 11,47$

$C_{16}H_{30}O_2$ Вычислено % $C = 75,59$ и % $H = 11,81$

От действия метилмагний-иода на продукты по способу Чугаева-Церевитинова метан почти не выделялся.

Диметиловый эфир гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин—4, диола—3,6 представляет собой маслообразную жидкость с приятным запахом.

Фракция III с т-рой кипения 127—130°

Эта фракция оказалась в основном монометиловым эфиром гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7 октин—4, диола—3,6 со следующими константами; $d_4^4 = 0,9032$; $n^{24^\circ} = 1,4598$, температура кипения 127—130° при 9 мм.

В отдельных опытах мы установили, что если к указанному соотношению спирта и гликоля прибавить 4 мл концентрированной серной кислоты и вести реакцию при указанных выше условиях, то при этом вместо этерификации происходит дегидратация гликоля, и в результате реакции получается соответствующий диениновый углеводород со следующими константами:

Температура кипения $t = 216—220^\circ$.

$d_4^{20^\circ} = 0,8216$; $d_{20}^{20} = 0,8237$ $n_D^{20} = 1,4706$

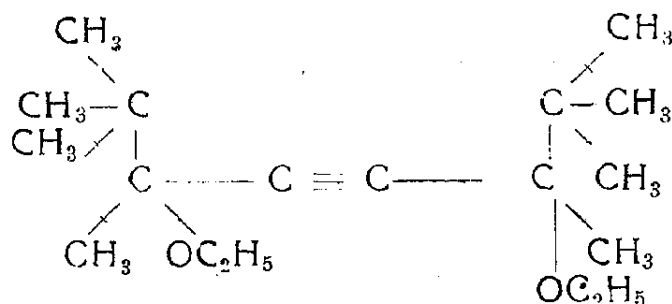
Найдено $MR = 64,590$

$C_{14}H_{22}$ Вычислено $MR = 63,916$, без учета экзальтации.

Наоборот, если прибавить 2 мл концентрированной серной кислоты, то при этом происходит неполная этерификация гликоля и большая часть последнего остается неизменной.

Такая же зависимость направления реакции от количества серной кислоты была обнаружена при синтезе остальных эфиров этого гликоля.

2. Синтез диэтилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6



Было взято 70 мл этилового спирта с уд. весом 0,804 при $t=27^{\circ}$; в нем сначала были растворены 2,5 мл концентрированной серной кислоты, а затем 14 г гликоля. Реакционная смесь нагревалась при температуре $60-70^{\circ}$ с сильным непрерывным перемешиванием в течение 6 часов. После обычной операции продукт реакции был расфракционирован в вакууме под остаточным давлением 3 мм, и получены следующие фракции:

- I. $95-102^{\circ}$ 1,3 г
- II. $102-115^{\circ}$ 12 „
- III. $115-125^{\circ}$ 3 „

Исследование фракции II с трой кипения $102-115^{\circ}$ под давлением 3 мм

Исследование показало, что фракция II состоит из искомого диэтилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6. Были определены физико-химические константы этого эфира.

Определение молекулярного веса
криоскопически в бензоле

0,1361 г вещества; 19,24 г бензола; $\Delta t = 0,1294$

Найдено $M = 279,4$

$C_{18}H_{34}O_2$ Вычислено $M = 282$

Определение удельного веса и показателя
преломления

$d_{20}^{20} = 0,8777$ $n_D^{20} = 1,4590$

$d_4^{20} = 0,8765$

Найдено $MR = 87,950$

$C_{18}H_{34}O_2$ Вычислено $MR = 86,608$

Анализ

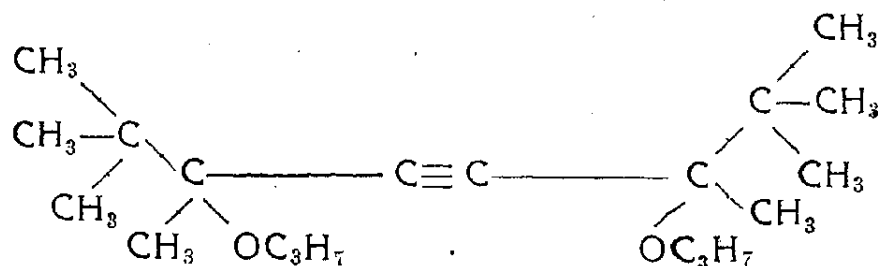
0,1612 г вещества; 0,4586 г CO_2 и 0,1798 г H_2O

Найдено %C = 76,750 и %H = 12,49

$C_{18}H_{34}O_2$ Вычислено %C = 76,595 и %H = 12,056

Диэтиловый эфир гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6 представляет собою маслообразную густую жидкость с приятным запахом. В эфире и спиртах растворяется хорошо.

3. Синтез дипропилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6



Для этерификации было взято 70 мл н-пропилового спирта, содержащего 2,5 мл концентрированной серной кислоты, и в нем были растворены 14 г гликоля. Затем реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 60—70° с непрерывным и сильным перемешиванием при помощи механической мешалки в течение 6 часов.

- I. 90 — 130° 1,5 г
- II. 130—140° 13,5 „
- III. Остаток 0,9 „

Исследование фракции II с тройкипением
130—140° под давлением 5 мм

Более близкое исследование этой фракции показало, что она состоит из искомого дипропилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6.

Были определены физико-химические константы этого эфира.

Определение молекулярного веса
криоскопически в бензоле

0,1320 г вещества; 18,242 г бензола; $\Delta t = 0,1219$

Найдено $M = 303,9$

$C_{20}H_{38}O_2$ Вычислено $M = 310$

Определение удельного веса и показателя
преломления

$d_{20}^{21} = 0,8693$

$n_D^{21} = 1,4524$

$d_4^{21} = 0,8681$

Найдено $MR = 96,410$

$C_{20}H_{38}O_2$ Вычислено $MR = 95,844$

Анализ

0,1534 г вещества; 0,4336 г CO_2 и 0,1698 г H_2O

Найдено %C=77,09 и %H=12,380

$C_{20}H_{38}O_2$ Вычислено %C=77,419 и %H=12,258

Дипропиловый эфир гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6 является маслообразной жидкостью с приятным запахом.

Алкоголиз

С целью доказательства строения полученных эфиров мы проводили опыт алкоголиза дипропилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6 действием метилового спирта в присутствии малого количества серной кислоты.

В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, было взято 40 г об. метилового спирта, содержащего 2,5 мл концентрированной серной кислоты, и туда же было прибавлено 4 г дипропилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 60—65°, при непрерывном и сильном перемешивании в течение 8 часов. Затем смесь нейтрализовалась раствором углекислого натрия до удаления свободной серной кислоты. Продукт реакции был экстрагирован эфиром, и эфирная вытяжка сушилась над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира и спирта было выделено 1,7 г диметилового эфира гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6 со следующими константами:

$$d_4^{22} = 0,8899$$

$$n_D^{22} = 1,4535$$

Таким образом, из опыта алкоголиза дипропилового эфира вытекает, что этерификация данного ацетиленового гликоля прошла нормально.

IV. Синтез простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда

Целью настоящей работы является применение нашего метода для синтеза простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда.

Как было показано в предыдущих параграфах, все простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей жирного ряда обладают приятным запахом, а некоторые даже более интенсивным цветочным запахом. Следовательно, с точки зрения осмофорных свойств вещества запах простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда должен быть более приятным и нежным.

Поэтому синтез и исследование простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда казались нам интересными не только с теоретической, но и с практической точки зрения.

В результате проведенных работ выяснилось, что простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда являются представителями новых классов душистых органических веществ. Количество душистых веществ, относящихся к области простых эфиров в полном смысле слова, невелико, причем все известные душистые простые эфиры являются в основном предельными соединениями. Хотя сила аромата у таких душистых простых эфиров не так велика, чтобы они могли быть основными носителями аромата букета духов, но зато, благодаря устойчивости этих душистых простых эфиров против щелочных реагентов, они с большим успехом применяются для отдушки туалетных мыл. Многие из сложных эфиров обладают приятным запахом различной интенсивности. Присутствие тройной связи в молекуле сложных эфиров иногда значительно усиливает это качество. Как пример укажем, что среди сложных эфиров жирных кислот эфиры гептинкарбоновой кислоты занимают выдающееся место благодаря весьма ценному запаху, которым они обладают; в частности, метиловый эфир $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 - \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{COOCH}_3$ обладает запахом зелени листьев фиалки (Veilchen Grüngeruch) и расценивается примерно в пять раз дороже ионона (носителя запаха фиалок).

Аналогичное явление мы обнаружили у простых эфиров. На самом деле, как известно, простые эфиры гликолей в основном обладают приятным запахом, но очень слабым. Оказывается, что при-

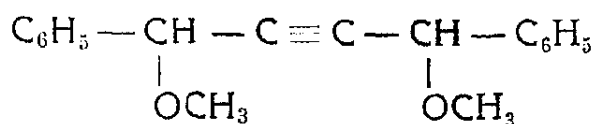
существование тройной связи в системе таких простых эфиров гликоля тоже может иногда привести к проявлению очень ценного запаха. Наши опыты показали, что простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда являются именно такими веществами. В зависимости от характера спирта и гликоля, взятых для этерификации, проявляется и запах, напоминающий запах то розы, то гвоздики, то жасмина и т. д.

В этом разделе описываются синтезы диметилового, диэтилового, дибутилового эфиров дифенилбутиндиола и диэтилового эфира диметил дифенилбутиндиола.

Все синтезированные эфиры представляют маслообразную жидкость, в воде не растворяются и при долгом хранении не полимеризуются. Нежный аромат этих эфиров при долгом хранении остается неизменным. Так, например, глауберова соль, пропитанная диэтиловым эфиром дифенилбутиндиола и оставленная в открытой чашке, под влиянием атмосферного кислорода в течение 4 месяцев не теряла своего нежного аромата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез диметилового эфира дифенилбутиндиола



Исходный гликоль дифенилбутиндиола $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$ впервые был синтезирован Иоцичем¹¹⁵. Он получил этот гликоль действием бензальдегида на димагнийдибромацетилен $\text{BrMg} \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot \text{MgBr}$.

В виду того, что реакция здесь идет медленнее, чем с карбонильными соединениями жирного ряда, Ю. Залькинд¹¹⁶ рекомендует оставлять реакционную смесь после прибавления бензальдегида к раствору димагнийдибромацетилена на 4—6 дней, причем продолжать помешивание, пока масса не станет слишком густой. Таким образом Ю. Залькинд удалось повысить выход дифенилбутиндиола с температурой плавления 138—140° до 25%. Но надо отметить, что такое видоизменение метода Иоцича слишком удлиняет время ведения синтеза и доводит к недельному сроку завершения только одного опыта синтеза указанного гликоля. Сам димагнийдибромацетилен получается в результате длительного пропускания сухого ацетилена через раствор магнийорганических соединений, что еще удлиняет срок получения эфира.

С целью повышения выхода дифенилбутиндиола, не увеличивая срока ведения синтеза, мы решили вести реакцию в атмосфере сухого азота.

Опыт синтеза дифенилбутиндиола проводился следующим образом.

В круглодонной колбе, снабженной холодильником и механической мешалкой, было приготовлено обычным путем магнийорганическое соединение. Потом через реактив Гриньяра был пропущен ток очищенного ацетилена до полного расслоения, т. е. до тех пор, пока реактив Гриньяра не будет полностью превращен в димагнийдибромацетилен. Затем реакционная колба была охлаждена ледяной

водой, и через боковой тубус колбы был пропущен ток сухого азота. После полного вытеснения воздуха из аппарата, в реакционную колбу через капельную воронку было прибавлено соответствующее количество свежеперегнанного бензальдегида, при непрерывном и сильном перемешивании.

После прибавления альдегида пропускание азота и перемешивание реакционной смеси продолжались при обыкновенной температуре еще 4 часа, и реакционная масса была оставлена на день. На следующий день она разлагалась ледяной водой, обрабатывалась раствором хлористого аммония и продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась прокаленным сернокислым натрием, и после отгонки эфира в перегонной колбе осталась кристаллическая масса желтоватого цвета. Эта масса (гликоль) несколько раз перекристаллизовывалась из 70% водного спирта, и таким образом был получен дифенилбутиндиол с температурой плавления 138—140°. Выход—28% от теоретического.

Для этерификации было взято 14 г дифенилбутиндиола с температурой плавления 138—140° и растворено в 50 мл метилового спирта, содержащего 4 мл концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь была помещена в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой с ртутным затвором. Потом колба нагревалась на водяной бане при температуре 60—65° (термометр в бане) и сильном непрерывном перемешивании в течение 6 часов. Далее реакционная смесь нейтрализовалась раствором соды до удаления свободной серной кислоты, т. е. до прекращения выделения углекислого газа. При этом смесь разделяется на два слоя: верхний отделяется, а из нижнего продукты реакции извлекаются эфиром. Эфирная вытяжка смешивается с верхним слоем и смесь сушится глауберовой солью. После отгонки эфира и избытка спирта в перегонной колбе осталась маслообразная жидкость красно-кирпичного цвета, которая была подвергнута вакуумной перегонке и получены следующие фракции:

- I. 70—197° 6 мм 0,7 г
- II. 197—202° 5 „ 13 „

Исследование фракции II с трой кипения 197—202° при 5 мм давления

В результате анализа выяснилось, что эта фракция является искомым диметиловым эфиром дифенилбутиндиола. Были определены физико-химические константы.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

- I. 0,2306 г вещества; 29,7624 г бензола; $\Delta t = 0,150$
- II. 0,1852 г вещества; 19,6250 г бензола; $\Delta t = 0,19$

Найдено $M = 264,43; 254,3$

$C_{18}H_{18}O_2$ Вычислено $M = 266$

Определение удельного веса и рефракции

$$d_{20}^{20} = 1,0813$$

$$d_4^{20} = 1,0800$$

$$n_D^{20} = 1,5608$$

Найдено $MR = 79,730$

$C_{18}H_{18}O_2$

Вычислено $MR = 79,383$, без учета экзальтации.

А н а л и з

0,1974 г вещества; 0,5863 г CO_2 и 0,1196 г H_2O

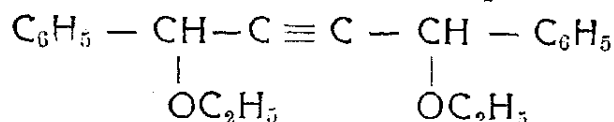
Найдено %C = 81,002 и %H = 6,78

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$

Вычислено %C = 81,203 и %H = 6,7669

Диметилловый эфир дифенилбутиндиола представляет собою маслообразную густую жидкость красно-кирпичного цвета и обладает интенсивным цветочным запахом, напоминающим аромат розы.

2. Синтез диэтилового эфира дифенилбутиндиола



7 г дифенилбутиндиола с температурой плавления 138—140° были растворены в 40 мл этилового спирта, содержащего 4 мл концентрированной серной кислоты. Потом реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 70—80°, при непрерывном и сильном перемешивании в течение 6 часов. После окончания нагревания и перемешивания смесь нейтрализовалась раствором соды, продукты реакции извлекались эфиром и после сушки эфирной вытяжки над глауберовой солью эфир и избыток спирта отогнаны на водяной бане. Оставшаяся в колбе маслообразная жидкость перегонялась в вакууме. Были получены следующие фракции:

- | | | |
|--------------|-------|-------|
| I. 75—190° | 10 мм | 2 г |
| II. 190—193° | 10 " | 6,5 " |
| III. Остаток | | 0,3 " |

Исследование фракции II с точкой кипения 190—193° при давлении 10 мм

Эта фракция оказалась искомым диэтиловым эфиром дифенилбутиндиола. Были определены физико-химические константы.

О п р е д е л е н и е м о л е к у л я р н о г о в е с а
к р и о с к о п и ч е с к и в б е н з о л е

0,0596 г вещества; 10,964 г бензола; $\Delta t = 0,0929$

Найдено $M = 299,75$

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$

Вычислено $M = 294$

О п р е д е л е н и е у д е л ь н о г о в е с а и р е ф р а к ц и и

$$d_{20}^{20} = 1,0470$$

$$n_D^{20} = 1,545$$

$$d_4^{20} = 1,0458$$

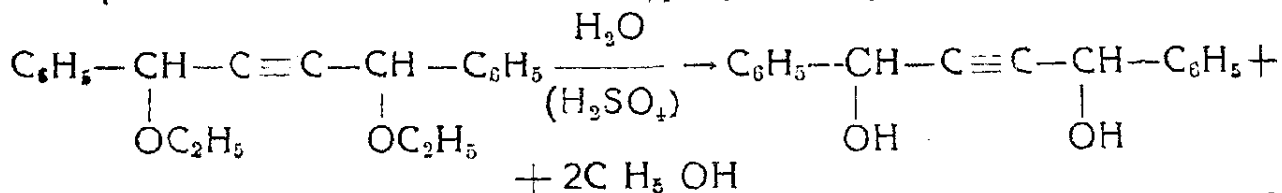
Найдено $MR = 88,88$

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$

Вычислено $MR = 88,619$, без учета экзальтации

Диэтиловый эфир дифенилбутиндиола представляет маслообразную густую жидкость красно-кирпичного цвета. Обладает приятным цветочным запахом, напоминающим аромат розы.

Гидролиз диэтилового эфира дифенилбутиндиола

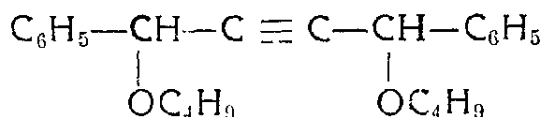


С целью доказательства строения полученного диэтилового эфира дифенилбутиндиола, мы проводили опыт гидролиза этого эфира в кислой среде.

В круглодонной колбе, снабженной механической мешалкой, было взято 50 мл воды, содержащей 2,5 мл серной кислоты, и к ней же было прибавлено 2 г диэтилового эфира дифенилбутиндиола. Смесь нагревалась на водяной бане при температуре 75—80° при непрерывном перемешивании в течение 10 часов. От реакционной смеси исходил характерный запах бензальдегида. Смесь была нейтрализована раствором соды и продукты реакции извлекались эфиром. После отгонки эфира в перегонной колбе осталось мало жидкости, которая быстро затвердела. Этот продукт после перекристаллизации из 70% водного этилового спирта имел температуру плавления 138—140°. Смесь его с чистым дифенилбутиндиолом при определении точки плавления депрессии не дает. Итак, в результате гидролиза эфира гликоль восстанавливается обратно.

Таким образом из опыта вытекает, что этерификация гликоля прошла нормально.

3. Синтез бутилового эфира дифенилбутиндиола



Для этерификации было взято 7 г гликоля с точкой плавления 138—140° и растворено в 50 мл н-бутилового спирта с т-рой кипения 117°, содержащего 4 мл концентрированной серной кислоты.

Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 80—90°, при непрерывном механическом перемешивании в течение 6 часов.

После нейтрализации реакционной смеси продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась над прокаленным сернокислым натрием, и по отгонке эфира и избытка спирта остающийся в перегонной колбе маслообразный продукт подвергался вакуумной перегонке. Получены следующие фракции:

I. 35—37° 6 мм 2,7 г

II. 216—232 ° „ 5,6 „

Исследование фракции II с т-рой кипения 216—232° при 6 мм давления

Эта фракция состоит из искомого дибутилового эфира дифенилбутиндиола. Были определены физико-химические свойства этого эфира.

Определение молекулярного веса
криоскопически в бензоле

0,222 г вещества; 24,46 г бензола; $\Delta t = 0,1269$

Найдено $M = 349,7$

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$

Вычислено $M = 350$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 1,0019$

$n_D^{20} = 1,5331$

$d_4^{20} = 1,0007$

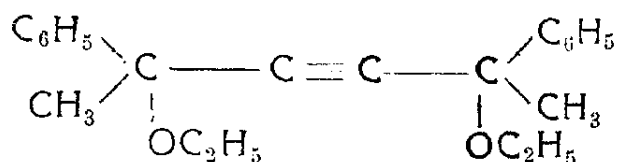
Найдено $MR = 108,5$

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_2$

Вычислено $MR = 108,484$, экзальтация 1,4.

Дибутиловый эфир дифенилбутиндиола представляет собою малообразную жидкость с приятным цветочным запахом, напоминающим аромат жасмина.

4. Синтез этилового эфира диметилдифенилбутиндиола



Для этерификации было взято 7 г диметил-дифенилбутиндиола с температурой плавления 158—160°, который был растворен в 50 мл абсолютного этилового спирта, содержащего 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане при температуре 70—75°, при непрерывном механическом перемешивании в течение 5 часов.

После нейтрализации реакционной смеси продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась над прокаленным сернокислым натрием, и по отгонке эфира и избытка спирта остающаяся в перегонной колбе маслообразная жидкость подвергалась вакуумной перегонке. Получены следующие фракции:

I. 88—105°	10 мм	1 з
II. 177—179°	6 мм	3,5 „
III. Остаток		0,8 „

Исследование фракции II с трой кипения
177—179° под давлением 6 мм

Исследование показало, что эта фракция является искомым диэтиловым эфиром диметил-дифенилбутиндиола. Были определены физико-химические константы этого эфира.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,1328 г вещества; 21,0164 г бензола; $\Delta t = 0,102$

Найдено $M=317,088$

$$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2 \quad \text{Вычислено} \quad M = 322,00$$

Определение удельного веса и рефракции

$$d_{20}^{20} = 0,9988$$

$$n_D^{20} = 1,5302$$

$$d_4^{20} = 0,9972$$

Найдено $MR = 99,60$

$$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2 \quad \text{Вычислено } MR=99,255$$

Диэтиловый эфир диметилдифенилбутиндиола представляет собой желтоватую жидкость с очень приятным нежным запахом.

V. Синтез разветвленных ацетиленовых углеводородов действием магнийорганических соединений на простой эфир ацетиленовых γ -гликолей

Структуры синтезированных нами простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей были установлены гидролизом и алкоголизом этих эфиров. В виду того, что гидролиз и алкоголиз являются характерными для установления структуры простых эфиров и они очень ча-

сто применяются для этой цели, мы можем сказать, что этерификация ацетиленовых γ -гликолей в указанных нами условиях происходит совершенно нормально и никакой изомеризации гликолей при этом не происходит. Однако, нам казалось интересным получить какое нибудь производное от этих эфиров, ибо при положительном решении этого вопроса мы могли бы не только еще раз доказать структуру этих эфиров, но и указать, что простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей являются подходящим сырьем для синтеза некоторых, не менее важных, органических веществ. С этой целью мы решили исследовать возможности перехода из простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей к разветвленным ацетиленовым углеводородам, для синтеза которых почти отсутствуют подходящие методы.

Углеводороды ацетиленового ряда с общей формулой C_nH_{2n-2} изучены значительно менее подробно, чем какой нибудь остальной ряд углеводородов органических веществ. Между тем этот класс органических веществ, благодаря своей большой склонности к различного рода реакциям, представляет большой интерес для промышленности синтетического каучука, пластических масс, оптического стекла, высыхающих масел, душистых веществ и т. д.

Ацетиленовые углеводороды являются подходящим исходным сырьем для синтеза многих интересных органических соединений, например, для синтеза предельных и непредельных альдегидов, кетон, спиртов, гликолей, кислот и т. д.

Удобный в препаративном отношении метод синтеза ацетиленовых углеводородов в сущности сводится к двум общим методам синтеза. Первым методом является дегалогенирование двузамещенных галоидо-

производных альдегидного типа $R-CH_2-CHCl_2 \xrightarrow[-HCl]{-2HCl} R-C \equiv CH$

и кетонного типа $R-CH_2-CCl_2-CH_2-R \xrightarrow[-HCl]{} R-C \equiv C-CH_2-R$, а также дегалогенирование моногалоидопроизводных олефинового

ряда $R-CH=CHCl \xrightarrow[-HCl]{} R-C \equiv CH$.

Отщепление элементов галоидоводородных кислот производится при помощи спиртовой щелочи или же натрийаида. Однако, в виду того, что исходные продукты этих реакций малодоступны, данный метод (хотя он и называется классическим) не может быть достаточно широко использован.

Вторым общим методом является алкилирование металлопроизводных ацетилена или же однозамещенных ацетиленовых углеводородов.

Попытки провести алкилирование ацетиленида-натрия галоидоалкилами остались безрезультатными до работы Лебо и Пикон¹¹⁷. Указанные авторы осуществили эту реакцию, взяв в качестве среды жидкий аммиак, и доказали возможность получить этим путем, при низких температурах, чистый ацетиленовый углеводород с хорошими выходами.

Ацетиленид натрия готовился ими по методу Муассана¹¹⁸ действием чистого ацетилена на амид натрия. Галоидные алкилы добавлялись к ацетилениду в среде жидкого аммиака и при температуре -30° — 50° .

Поскольку этот метод связан с применением жидкого аммиака и охладительной смеси с температурой -30° — 50° , он имеет ограниченное применение. Кроме того, в дальнейшем выяснилось, что действием вторичных и третичных галоидалкилов нельзя получить ацетиленовые углеводороды. Например, хлористый изопропил в жидком

аммиаке при -40° совершенно не реагирует с ацетиленидом натрия. Если же к смеси ацетиленида натрия и хлористого изопропила в жидком аммиаке прибавить небольшое количество платиновой черни и температуру постепенно поднять до $+40^\circ$, то хлористый изопропил уже вступает в реакцию. Однако, в продуктах реакции при этом обнаруживаются лишь ацетилен и пропилен (с выходом до 50%), и не удалось констатировать присутствие даже следов изопропил-ацетилена.

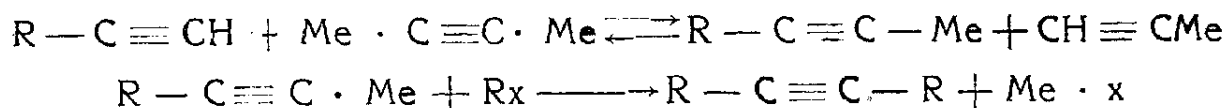
Вполне аналогично реакции идут также и в случаях иодистого изопропила, вторичного иодистого бутила, вторичного иодистого гексила и вторичного иодистого октила.

Иодистый изоамил, как оказалось, начинает реагировать с ацетиленидом натрия в жидком аммиаке при -15° . Реакция заканчивается через три часа, с доведением температуры реакционной смеси до конца до комнатной.

Продуктом реакции является изогептин с температурой кипения $92-93^\circ$.

Таким образом было установлено, что первичные галоидалкилы—как нормальные, так и разветвленные—алкилируют ацетиленид натрия, образуя однозамещенные ацетиленовые углеводороды, а вторичные и третичные галоидалкилы в аналогичных условиях дают лишь этиленовые углеводороды.

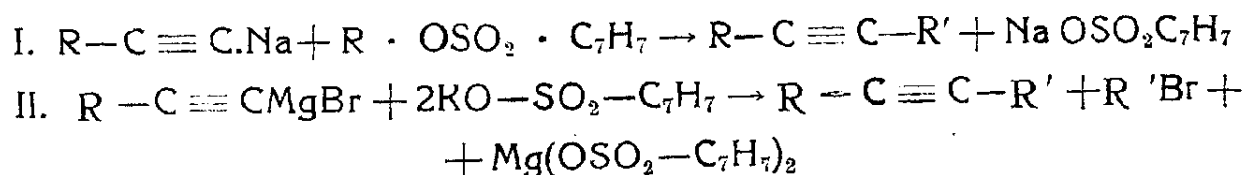
Вен, Фогг, Хенион и Ньюланд¹¹⁹ разработали новый улучшенный метод приготовления ацетиленида натрия. Кроме того, они установили, что и первичные галоидалкилы, даже нормального строения, среди побочных продуктов дают некоторые количества соответствующих этиленовых углеводородов (например, н-бромистый амил давал 8—20% пентена-1). Они детально исследовали прочие побочные продукты реакции, и среди последних были найдены двузамещенные ацетиленовые углеводороды, получавшиеся по реакции:



Им же было установлено, что не все галоидалкилы способны алкилировать ацетиленид натрия. Так, например, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Cl$, C_6H_5-Cl (Br, J) не дали ацетиленовых углеводородов даже под давлением (в автоклаве).

Недавно Джонсон, Шварц и Джекобс¹²⁰ предложили метод синтеза ацетиленовых углеводородов действием алкил (арил)-р-толило-сульфоновой кислоты на натриевые производные однозамещенных ацетиленовых углеводородов.

Натрий-ацетилениды готовились действием амида натрия на углеводород в среде дибутилового эфира при t -ре до 100° . Алкилирование велось при температуре $60-70^\circ$. Реакция проходила по уравнению



В 1936 г. Торн, Хенион и Ньюланд¹²¹ показали, что моноалкил-ацетиленовые гриньяровские реагенты, вопреки мнению Гриньяра, почти не реагируют даже с простейшими галоидалкилами. Так, например, амилацетиленмагний бромид $C_5H_{11} \cdot C\equiv CMgBr$ даже при

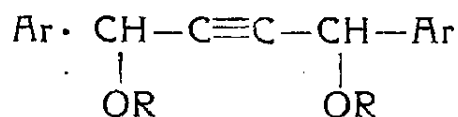
кипячении в среде эфира в течение нескольких недель не реагировал с иодистым метилом.

Как видно из всего сказанного, существующие методы синтеза ацетиленовых углеводородов мало пригодны для синтеза разветвленных ацетиленовых углеводородов, и поэтому последние до сих пор еще остались почти неизученными.

Нам казалось небезынтесным исследование возможности перехода от разветвленных простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей к разветвленным ацетиленовым углеводородам. Очевидно, одним из таких путей перехода является действие разнообразных магнийорганических соединений (реактив Гриньяра) на простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей.

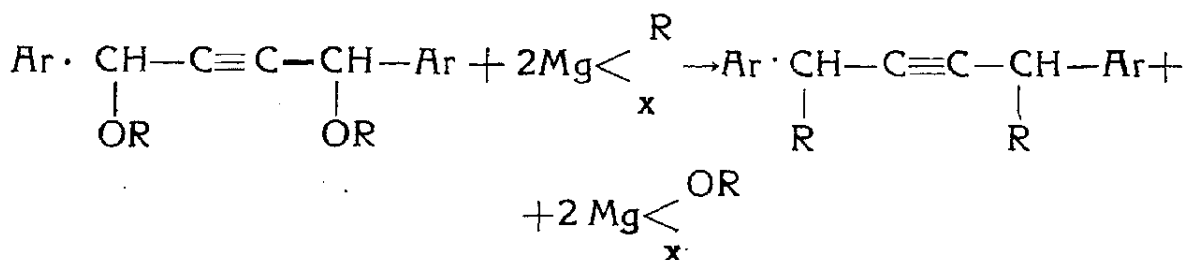
Обычно простые эфиры отличаются большой устойчивостью, вследствие чего алифатические, ароматические и смешанные эфиры часто применяются в качестве растворителей при гриньяровском синтезе. Даже иногда гидроксильные группы защищаются против действия магнийорганических соединений¹²² именно путем этерификации. Несмотря на это, во многих случаях имеет место расщепление эфирной связи, как это установили Гриньяр¹²³—у фенилоэфиров, Стадников¹²⁴, Челинцев¹²⁵ и Реммерт¹²⁶. Они нашли, что на расщепление эфиров особенно влияет температура. Späth¹²⁷, кроме того, установил, что алифатические эфиры расщепляются лишь в незначительной степени: чем больше молекула, тем легче происходит расщепление эфира. Эфиры, полученные из вторичных спиртов, легче расщепляются, а эфиры третичных спиртов уже довольно легко реагируют с магнийгалоидальными комплексами. Реакция идет по уравнению $R \cdot O \cdot R' + R'' \cdot Mg \cdot X \longrightarrow R \cdot O \cdot MgX + R' - R''$. Образующиеся в начале свободные радикалы R' и R'' соединяются друг с другом.

Целью настоящей работы является исследование действия галоид-магнийорганических соединений на простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда типа:



В виду того, что в данном случае мы имеем дело с эфирами дивторичного ароматического ряда, т. е. поскольку алкоксильные группы (RO) находятся во вторичном положении, разложение таких эфиров от действия галогидмагнийорганических соединений не должно было вызвать сомнения.

Проведенные нами опыты показали, что галоидмагнийорганические соединения легко действуют на простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей указанных выше типов, причем алкоксильные группы гладко заменяются на алкильные радикалы по схеме:



Таким образом оказывается, что действием реактива Гриньяра на простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей легко можно получить разветвленные дизамещенные ацетиленовые углеводороды с хорошими выходами.

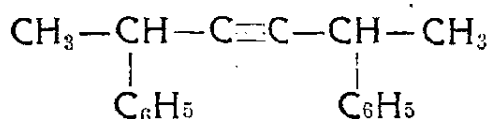
1. Действие иодмагнийметила на диэтиловый эфир дифенил-бутиндиола

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой, был приготовлен обычным путем магний-иодметил из 1,5 г металлического магния и 9 г иодистого метила. Потом к готовому магнийиодметилу было прибавлено 7 г диметилового эфира дифенилбутиндиола, растворенного в равном объеме абсолютного эфира, по каплям через капельную воронку при непрерывном перемешивании. После прибавления эфира дифенилбутиндиола реакционную смесь нагревали на водяной бане при температуре 30—35 (термометр в бане), при непрерывном перемешивании в течение 8 часов. Затем реакционная смесь разлагалась ледяной водой, а продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась над прокаленным сернокислым натрием. После отгонки эфира в перегонной колбе осталась густая маслообразная жидкость желтоватого цвета, которая была подвергнута перегонке, и получены следующие фракции:

- I. 75—205° 6 мм — несколько капель
- II. 205—210° 6 „ 4,5 г

Исследование фракции II с трой кипения 205—210° при 6 мм давления

Более близкие исследования показали, что эта фракция состоит из ожидаемого ацетиленового углеводорода, а именно дифенил-2,5 гексин-3.



Были определены физико-химические константы этого нового ацетиленового углеводорода.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,2538 г вещества; 26,8342 г бензола; $\Delta t = 0,210$

Найдено $M = 230,4$

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ Вычислено $M = 234$

Определение удельного веса и рефракции

$d_4^{20} = 0,9908$ $n_D^{20} = 1,5570$

Найдено $MR = 76,120$

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ Вычислено $MR = 76,097$

А н а л и з

0,1802 г вещества; 0,3651 г CO_2 и 0,1140 г H_2O

Найдено % C = 92,02 и % H = 7,08

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ Вычислено % C = 92,307 и % H = 7,69

Дифенил-2,5 гексин-3 представляет собой маслообразную жидкость.

2. Действие магнийбромэтила на диметиловый эфир дифенил- бутиндиола

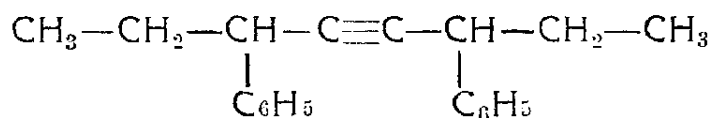
В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой, был приготовлен обычным путем магний-бромэтил из 1,9 г магния и 7,22 г бромистого этила. Потом к готовому магнийбромэтилу было прибавлено 9 г диметилового эфира дифенилбутиндиола, растворенного в равном объеме абсолютного эфира, по каплям через капельную воронку при непрерывном перемешивании и охлаждении реакционной колбы ледяной водой. После прибавления эфира дифенилбутиндиола реакция доводится до конца нагреванием реакционной смеси на водяной бане при температуре 30—35° и непрерывном перемешивании в течение 8 часов. Затем содержимое колбы разлагалось ледяной водой и продукты реакции извлекались эфиром. Эфирная вытяжка сушилась безводным сернокислым натрием, эфир был отогнан на водяной бане, а жидкость, остающаяся в перегонной колбе, подвергалась вакуумной перегонке и были получены следующие фракции:

I. 62—110° 10 мм—несколько капель

II. 185—189° 10 „ 4 г

Исследование фракции II с трой кипения 185—189
при давлении 10 мм

Более близкое исследование показало, что эта фракция является ожидаемым ацетиленовым углеводородом, т. е. дифенил-3,6 октин-4



Были определены физико-химические константы этого углеводорода.

Определение молекулярного веса криоскопически в бензоле

0,2190 г вещества; 39,558 г бензола: $\Delta t = 0,110$

Найдено $M = 257,68$

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ Вычислено $M = 262$

Определение удельного веса и рефракции

$d_{20}^{20} = 1,0542$

$n_D^{20} = 1,6190$

Найдено $MR = 87,09$

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ Вычислено $MR = 86,736$

Анализ

0,2198 г вещества; 0,8412 г CO_2 и 0,1596 г H_2O

Найдено % C = 91,200 и % H = 8,125

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}$ Вычислено % C = 91,606 и % H = 8,394

Дифенил-,6 октин-4 представляет собой маслообразную жидкость желтого цвета.

Выводы

1. Предложен новый удобный метод синтеза ацеталей формальдегида (эфиров метиленгликоля) с хорошими выходами.

Метод является универсальным для синтеза ацеталей формальдегида почти всех типов (ацетали формальдегида, соответствующие первичным, вторичным, третичным спиртам; однородного и смешанного типа; ацетали формальдегида, соответствующие одновременно одноатомным и многоатомным спиртам и т. д.)

2. Синтезированы и исследованы физико-химические константы 22 ацеталей формальдегида (эфиры метиленгликоля), ранее не синтезированных и не исследованных никем.

Синтезированные ацетали формальдегида (эфиры метиленгликоля) представляют собой прозрачные жидкости приятного запаха и являются устойчивыми веществами. Они могут найти применение в производствах: пластмасс, искусственных смол, синтетических лаков, оптических стекол, а также в парфюмерной промышленности, как растворители и фиксаторы.

3. Синтезированы и исследованы физико-химические константы хлорметилноктилового эфира, ранее не синтезированного никем, и доказано, что этот α -хлорэфир, в отличие от остальных ранее известных, является более устойчивым; на воздухе почти не дымит, но обладает характерным α -хлорэфирным запахом. Кроме того, обладая высокой температурой кипения, он может перегоняться без вакуума почти без разложения. С помощью этого хлорэфира были проведены синтезы ряда ацеталей формальдегида.

4. Разработан новый удобный метод получения динатрийгликолята. Доказано, что этот метод является не только удобным, но и полученный динатрийгликолят является более активным.

5. Разработан новый удобный метод синтеза простых полных эфиров этиленгликоля, минуя синтез самого этиленгликоля. Были синтезированы и изучены физико-химические константы трех полных эфиров этиленгликоля, ранее не получавшихся.

6. Разработан удобный метод синтеза простых моно-и диэфиров ацетиленовых γ -гликолей с 80—85% выходами.

Метод был проверен на многочисленных примерах синтезов простых эфиров ацетиленовых γ -гликолей как жирного, так и ароматического ряда.

7. Синтезированы и исследованы физико-химические константы 13 ацетиленовых диэфиров (9 жирного и 4 ароматического ряда) и 6 моноэфиров.

Простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей жирного ряда—устойчивые вещества и могут перегоняться без вакуума почти без разложения. Все они являются жидкостями приятного запаха и при долгом хранении не полимеризуются.

Простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей являются низкотемпературными веществами, например, эфиры тетраметилбутиндиола застывают в пределах 60—110° ниже нуля.

Простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей ароматического ряда обладают интенсивным и нежным запахом. При долгом хранении не полимеризуются и не теряют запаха. Они могут применяться в парфюмерной промышленности.

8. Путем дегидратации гликоля гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6 получен соответствующий диениновый углеводород и изучены физико-химические константы его. Доказано, что этот диениновый углеводород в отличие от соответствующих ранее извест-

ных (например, полученного дегидратацией тетраметилбутиндиола), является устойчивым и на воздухе не окисляется и не полимеризуется.

9. Изучено действие магниорганических соединений на простые эфиры ацетиленовых γ -гликолей и указано, что при этом алкоксигруппы эфира гладко замещаются углеводородными радикалами, с образованием разветвленных дизамещенных ацетиленовых углеводов. По указанному методу синтезированы и изучены физико-химические константы двух дизамещенных разветвлений ацетиленовых углеводов, не получавшихся ранее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Farbe u. Lack, 1926, 582; 1927. 3.
2. Герм. пат. 545172; франц. пат. 614984, 606763; англ. пат. 245120, 2522203, 251303; бельг. пат. 330039; швейц. пат. 118450.
3. Амер. пат. 1633927, 1644417—19, 1731333, 1770153; канад. пат. 260463, 260463, 260464.
4. A. Verley, D. R. P. 109176.
5. Linnemann, A. 133, 14 (1865); Stobbe, B. 34, 1957; Knoevenagel und Heckel, B. 36, 2823 (1903); Nef, A. 298, 235 (1897).
6. Barbier, A. Ch. (5), 7, 507 (1876).
7. Möhlau und Heinze, B. 35, 361 (1902); O. Fischer, A. 206, 132 (1881) B. 33, 3356 (1900).
8. Zigler, Richter und Schnell, A. 443, 168 (1925).
9. Sabatier et Mailhe, Bl. (4) 1. 521 (1907).
10. Ebelmen, A. 57, 328 (1846).
11. Wallach und Wüsten, B. 16, 151 (1883).
12. Oddo, C. 1901, II, 180.
13. Kuhlmann, A. 33, 97, 192 (1840).
14. Van Hoove, C. 1907, I, 235, 1908, II, 292.
15. Williamson, A. Ch. [3], 40, 98 (1854).
16. Senderens, C. r. 177, 15 (1923).
17. Senderens, C. r. 151, 392 (1910).
18. Schlatter, G. 1921, I, 349.
19. Norton and Prescott, Am. 6, 241 (1885).
20. Mamontoff, C. 1897, II, 408.
21. Peter, B. 32, 1418 (1899).
22. Meisenheimer, B. 41, 1421 (1908).
23. Ramdohr, J. 1858, 447.
24. Lacourt, C. 1927, II, 923.
25. Mamontoff, C. 1897, II, 408, Henry, C. 1904, I, 1065.
26. Senderens, C. r. 182, 6.2 (1926).
27. Späth, M. 34, 2000 (1913).
28. Zigler und Tripp, B. 57, 420 (1924).
29. E. Fischer, B. 26, 2412 (1893).
30. Bergmann und Gierth, A. 448, 48 (1926).
31. Bishop, Claisen und Sinclair, A. 281, 383 (1894).
32. Armstrong, Soc. 77, 44 (1900).
33. Brüche, B. 25, 1795 (1892).
34. Will und Abrecht, B. 17, 2107; Will, B. 21, 603 (1888).
35. Japp and Findlay, Soc. 71, 1122 (1897).
36. Lampe, B. 42, 1416 (1909).
37. D. R. P. 172730.
38. Davis, Soc. 77, 33 (1900).
39. Zivkovic, M. 29, 451 (1908).
40. Merz und Weith, B. 14, 187 (1881).
41. Graebe, A. 209, 147 (1881).
42. Rodinow und Manzow, C. 1924 I, 1665.
43. Reynoso, A. 101, 103 (1857); Nef, A. 318, 53 (1901).
44. Reboul, C. r. 93, 70 (1881).
45. Henry, C. 1904, I, 1065.
46. Meerwein und Gérard, A. 435, 174 (1923).
47. Friedel et Crafts, A. Ch [6], I, 502 (1884).
48. Helferich, Speidel und Loeldte, B. 56, 766 (1923).
49. Williamson, A. 77, 37 (1851); 81, 73 (1852).
50. Wohl, B. 39, 1951 (1906).

51. Hecht und Conrad, Z. ph. C. 3. 450 (1889).
52. Boeseken, Rec. 34, 102 (1915).
53. Dobriner, A. 243, 1 (1888).
54. Guthrie, A. 105, 38 (1858).
55. White, Morrison and Anderson, Am. Soc. 46, 961 (1924).
56. Linnemann, A. 161, 37 (1872).
57. Reboul, C. r. 108, 39, 62 (1889).
58. Ullmann und Wenner, B. 33, 2476 (1900).
59. Pechmann, B. 28, 855 (195).
60. Herzig und Schönbach, M. 33, 676 (1912).
61. E. Fischer und Freudenberger, B. 46, 1123 (1913).
62. O. Fischer und König, B. 47, 1081 (1914).
63. Schöpf und Heuck, A. 459, 278 (1927).
64. Staudinger und Kupfer, B. 45, 505 (1912).
65. Marshall und Acree, B. 43, 2323 (1910).
66. Meyer, M. 26, 385, 1 (195).
67. Harzig und Schönbach, M. 33, 677 (1912).
68. H. Meyer, M. 26, 389 (1905); Gibbons and Nierenstein, Soc. 107, 1 91 (1915).
69. Nierenstein, B. 60, 1820 (1927).
70. Schmid, B. 58, 1963 (1925).
71. D. P. R. 95644; Gadammer, A. 249, 659 (1911).
72. A. Zimmerli, Industr. and Engin. Ch. 19, 524 (1927).
73. Wohl, B. 21, 616 (1888).
74. Hinsberg, B. 56, 852 (1923).
75. Гейтер, A. 126, 62 (1872).
76. Э. Фишер и Гиббс, B. 30, 3053 (1890); B. 31, 545 (1898).
77. Meerwein, A. 455, 235 (1927).
78. Delepine, Bl. [3] 25, 364 (1900), A. Ch. [7] 23, 378 (1901), Adkins and Adams, Am. Soc. 47, 1368 (1925).
79. Fischer und Hoff, B. 31, 1989 (1898), Haworth and Lapworth, Soc. 121 82, (1922).
80. L. Cleisen, B. 29, 1005 (1896); B. 40, 3903.
81. Roesse, A. 205, 248 (1880).
82. Stappers, C. 1905, 1, 921.
83. Arnhold, A. 240, 199.
84. Гетер, A. 126, 62 (1872).
85. Э. Фишер и Гиббс, B. 30, 3053 (1890); B. 31, 545 (1898).
86. L. Cleisen, B. 20, 1005 (1896); B. 40, 3903.
87. О. Иордан, Химическая технология растворителей, 1934 г. стр. 202.
88. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Ch. Band I. S. 96.
89. Henry de Sonay, C. 1908 I. 2614.
90. Arnhold, A. 240, 199.
91. Favre, Bl. [3], 11, 831.
92. Lieppert, A. 276, 172.
93. Англ. пат. 271169 от 2/X 1926 г.; франц. пат. 605049 от 1927 г.
94. Англ. пат. 271169.
95. Амер. пат. 1696884 от 25/XII 1928 г.
96. Франц. пат. 645245 от 17/X-1931 г.
97. Lieppert, A. 276, 171.
98. DeForcrand, C. r. 107, 1160 (1888); A. Ch. [6] 20, 439 (1890).
99. Vorländer, A. 280, 182 (1894).
100. DeForcrand, A. Ch. [6] 22, 433.
101. Сравни Lieppert, A. 276, 166.
102. Chablay, C. 15, 1507; A. Ch. [9], 8, 161.
103. Brühl, B. 35, 3616 Ann.
104. Lieppert, A. 276, 172.
105. DeForcrand, A. Ch. [6], 22, 433.
106. Wedekind, B. 36, 1348 (1903); Litfscheid, A. 330, 108 (1904).
107. В. В. Челнцев, Ж. Р. Ф. Х. О. 36, 1268 (1904); 37, 367 (1905).
108. H. Brunner und A. Rapio, Wochenschr, 46, 455.
109. J. A. C. S. 41, 1414 (1919).
110. Bozza und Mamoli, Giorn. Chim. Ind. Appl. 12, 283 (1930).
111. Gauthier, A. Ch. [8], 16, 336.
112. А. Арбузов, Ж. Р. Ф. Х. О. 53, 289.
113. И. Ж. Иоцич, Ж. Р. Ф. Х. О. 34, 242 (1902).
114. Шамхал Мамедов, Труды Хим. ин-та АзФАН, 1942 № 5, стр. 3.
115. И. Ж. Иоцич, Ж. Р. Ф. Х. О. 34, 242 (1902).
116. Ю. Залькинд, Ж. Р. Ф. Х. О. 45, 1883 (1913).
117. Lebeau et Picon, C. R. 156, 1077 (1913).
118. Moisson, CR. 127, 913 (1898).

119. Вен, Фогт, Ханион и Ньюланд, J. org. chem. **2**, 1, 1937; J. Am. Soc. **56**, 1343 (1934).
120. Джонсон, Шварц и Джекобс, J. Am. Chem, **60**, 1882, 1938.
121. Торн, Хенион и Ньюланд, J. Am. Chem, **58**, 796, 1936.
122. С. 1909 I. 1521.
123. Гриньяр, С. г. **138**, 1048; С. 1904, I, 1493; С. г, **151**, 322; С. 1910, II, 1048.
124. Стадников, Ж.Р. Х. О. **44**, 1219 (1912).
125. Челинцев, Ж. Р. Х. О. **45**. 289; С. 1913, I, 1926.
126. Реммерт, В. **47**, 269 (1914).
127. Späth, M. **35**, 319 (1914).
-

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Общая часть	7
Специальная часть	16

ГЛАВА I

I. Синтез и исследование простых эфиров метиленгликоля	16
II. Синтез ацеталей формальдегида смешанного типа	21
III. Синтез ацеталей формальдегида с помощью менее устойчивых хлор-эфиров	29
IV. Синтез ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно и одноатомным и двуатомным спиртам	36
V. Синтез ацеталей формальдегида, соответствующих одновременно одноатомным и трехатомным спиртам	44
VI. Синтез оксиацеталей формальдегида	47

ГЛАВА II

I. Синтез полных простых эфиров этиленгликоля	52
II. Новый метод получения динатрийгликолята	53
III. Новый метод синтеза простых полных эфиров этиленгликоля	56

ГЛАВА III

Производные ацетиленовых γ -гликолей	62
I. Синтез полных эфиров тетраметилбутидиола	62
II. Синтез неполных эфиров тетраметилбутидиола	70
III. Синтез простых эфиров гексаметил-2, 2, 3, 6, 7, 7, октин-4, диола-3,6	75
IV. Синтез простых эфиров ацетиленовых γ гликолей ароматического ряда	80
V. Синтез разветвленных ацетиленовых углеводов действием магний-органических соединений на простой эфир ацетиленовых γ -гликолей	85
Выводы	91
Литература	93

Редактор *О. Г. ПИПИК*

Подписано к печати 15/XI 1944 г. Печ. лист. 6. Авт. лист. 91/8.
 Тип. зн. в 1 печат. листе 59536 ФГ14940. Заказ № 1980.
 Тираж 500.

„Красный Восток“ Азполиграфтреста НКМП.
 Типография Баку, ул. Пионера, 80.

ЕВ_1944_AKS_1155

