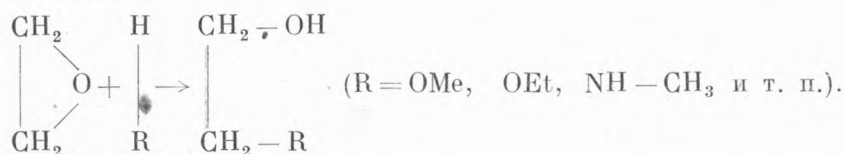


К. Г. ПАКЕНДОРФ

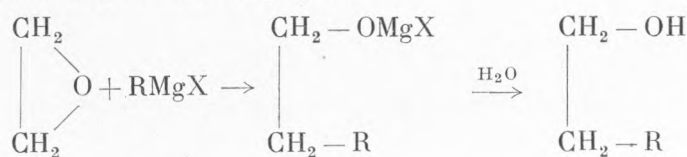
**НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ С ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА. КОНДЕНСАЦИЯ
ОКИСИ ЭТИЛЕНА С МАЛОНОВЫМ ЭФИРОМ**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 12 IX 1939)

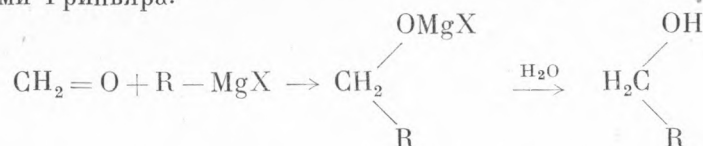
Как известно, окись этилена очень легко реагирует с целым рядом веществ, обладающих подвижными водородными атомами (^{1,2}). Эти реакции, для которых существует много примеров, могут быть выражены общей схемой:



Известны также реакции с окисью этилена другого типа, напоминающие химическое поведение карбонильных соединений, в первую очередь химическое поведение формальдегида. Сюда относятся реакции, протекающие между окисью этилена и соединениями Гриньяра, которые приводят к образованию первичных спиртов (³):



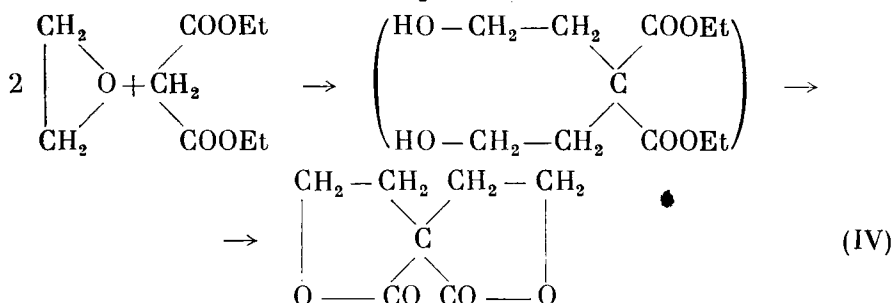
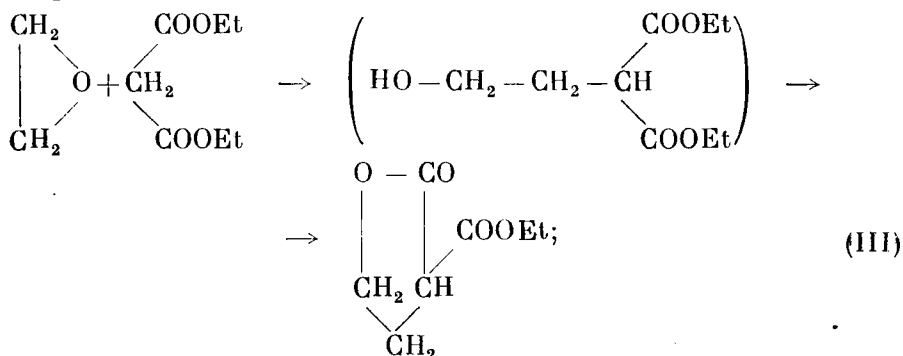
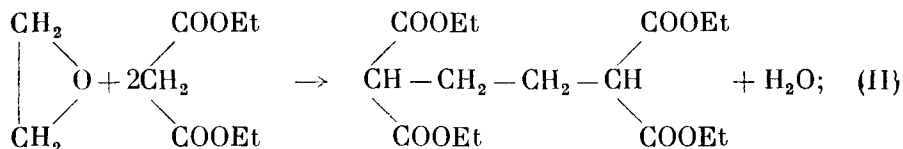
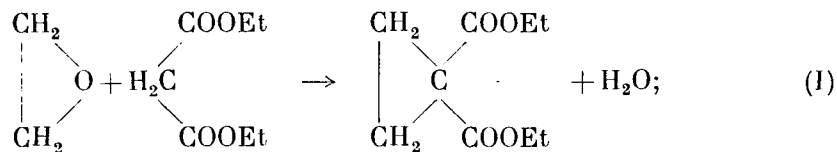
Совершенно так же протекает реакция между формальдегидом и соединениями Гриньяра:



Последнее сопоставление и навело на мысль попытаться провести реакцию, типичную для альдегидов, с окисью этилена. Такой типичной реакцией для альдегидов является реакция Кневенагеля (⁴).

В случае наступления реакции между окисью этилена и веществом с подвижными водородными атомами метиленовой группы можно было ожидать, по аналогии с реакцией, наступающей между формальдегидом и мало-

новым эфиром, ряда соединений согласно следующей схеме (в качестве вещества с подвижными водородными атомами взят малоновый эфир):



Реакции, протекающие по схемам (I) и (II), являлись бы полными аналогами реакции Кневенгеля (образование метилен-малнового эфира и метилен-дималнового эфира), в то время как реакции, протекающие по схемам (III) и (IV), по существу являлись бы реакциями присоединения окиси этилена к малоновому эфиру.

В литературе не удалось найти указаний на подобного рода реакции с окисью этилена и веществом с подвижными водородными атомами метиленовой группы (например малоновым эфиром) и в присутствии вторичного основания.

Ориентировочный опыт с окисью этилена и малоновым эфиром в присутствии пиперидина показал, что наступает какая-то реакция, выражающаяся в том, что за истекшие первые сутки реакционная смесь стала значительно более вязкой, а после стояния в течение пяти дней из смеси выделились бесцветные кристаллы.

Эти кристаллы обладали после кристаллизации из спирта температурой плавления 110°. Вещество легко растворяется в горячей воде и горячем спирте. Характерно, что вещество не растворялось в растворе соды даже при нагревании, однако легко растворимо в щелочах. Из этих щелочных

растворов при подкислении выпадают кристаллы, обладающие той же температурой плавления, как и исходное вещество; с исходным веществом не наступало депрессии температуры плавления. Последнее свойство вещества ясно указывало на наличие лактона. Титрованием было установлено, что вещество могло бы быть дилактоном спироциклического строения, образовавшегося согласно схеме (IV).

Дилактон того же строения, какое предполагалось у полученного вещества, был получен Лейхс и Гизелером⁽⁵⁾ действием уксусного эфира бромгидрина на динарий-малоновый эфир, с выходом около 11%. Температура плавления дилактона лежит при 109—110°, кроме того по растворимости и по форме кристаллов это вещество полностью отвечает свойствам полученного вещества. В тождественности обоих веществ не оставалось никакого сомнения, тем более, что из всех соединений, которые могли возникнуть по схемам (I)—(IV), лишь дилактон является кристаллическим веществом. Циклопропандикарбоновый эфир 1,1(I) является жидкостью с т. к. 213°⁽⁶⁾, α , α_1 -дикарбэтокси-адипиновый эфир также является жидкостью с т. к. 50 мм 240—245°⁽⁷⁾ и, наконец, α -карбэтокси-бутиролактон также жидкость с т. к. 25 мм 175°⁽⁸⁾.

Последующие опыты были поставлены для выяснения наиболее благоприятных условий для получения дилактона.

Оказалось, что наиболее благоприятное соотношение окиси этилена и малонового эфира соответствует приведенным в схеме (IV) соотношениям. Небольшой избыток окиси этилена относительно теоретически необходимого количества (10%) увеличивает выход.

В качестве катализаторов можно с одинаковым успехом применять как пиридин, так и диэтиламин. Триэтанолламин также пригоден, хотя дает несколько худшие выходы. Пиридин в качестве катализатора не пригоден. Количество катализатора сильно влияет на скорость реакции. Так например, при комнатной температуре и при наличии около 6% катализатора реакция заканчивается в течение 10 дней, в то время как при наличии 1.5% катализатора реакция длится около месяца. Максимальный выход дилактона достигает 86%. Малоновый эфир полностью используется, так как после отделения дилактона из реакционной смеси не удается выделить малоновый эфир, из чего следует, что последний расходуется на побочную реакцию. Об этой побочной реакции будет сообщено особо.

Реакция окиси этилена с малоновым эфиром протекает следующим образом. После смешения компонентов реакции наступает полное растворение (применено 6% катализатора). Обычно на другой день в реакционном сосуде (толстостенная бутылка) появляется незначительный маслянистый слой, который, однако, быстро исчезает. На десятые сутки наступает мгновенное саморазогревание, достигающее 70—80°, вслед за которым начинается обильное выделение кристаллического дилактона. Дальнейшее стояние реакционной массы не приводит к повышению выхода. Такое течение реакции наблюдалось неоднократно.

Длительный «инкубационный период», предшествующий мгновенно наступающей реакции, свидетельствует о том, что по механизму своему реакция эта должна быть отнесена к типу цепных реакций.

В связи с желанием отчасти сократить время, необходимое для завершения реакции, были предприняты опыты при повышенной температуре в автоклаве. Однако опыты с автоклавом показали, что хотя и удается сократить время, необходимое для завершения реакции, но выход дилактона падает за счет образования побочных продуктов. Температура, при которой проводится опыт, играет весьма существенную роль. Так, в опытах, проведенных при температуре не выше 110—115°, еще удавалось выделить до 20% от теоретически возможного количества дилактона. При более

высоких температурах дилактона вовсе не получалось, хотя малоновый эфир полностью вступал в реакцию.

В одном из опытов, который проводился при 80° , было обнаружено, что после 3-часового подогрева, в течение которого давление внутри автоклава оставалось постоянным, давление внезапно поднялось (с 8 до 15 атм) и затем стало медленно в течение приблизительно 10 минут спадать (до 2 атм). Температура внутри автоклава также скачкообразно поднялась (с 80° до 130°). Очевидно, после некоторого «инкубационного периода» реакция наступила мгновенно, что и привело к сильному перегреву реакционной смеси. Предшествующие опыты показали, что температура около 110° является критической температурой, выше которой уже не удается получить дилактона. Надо полагать, что и во всех остальных опытах имел место некоторый перегрев, вследствие которого выход дилактона оставался низким.

Перегревание реакционной смеси влияет на механизм самой реакции, так как уже образовавшийся дилактон настолько термостабилен, что перегоняется при обыкновенном давлении без заметного разложения.

Таким образом единственным методом, дающим хорошие выходы дилактона, остается выдерживание реакционной смеси при комнатной температуре, несмотря на то, что реакция длится около 10 дней.

В теоретическом отношении эта реакция интересна тем, что она хотя и является типичной реакцией присоединения (к окиси этилена), тем не менее внешне сильно напоминает реакцию Кневенегеля.

Реакции присоединения малонового эфира (или вещества с подвижными водородными атомами метиленовой группы) по двойной связи известны в достаточно большом количестве⁽⁹⁾. Присоединение малонового эфира к окиси этилена в условиях реакции Кневенегеля описывается впервые.

В настоящее время описанная реакция образования дилактона является единственным методом, с помощью которого удастся одновременно и с хорошим выходом ввести в малоновый эфир два β -оксиэтильных остатка. Предложенный ранее Лейхс и Гизелером метод дает совершенно неудовлетворительные выходы. Сравнительно легко удается методом Траубе и Лемана ввести в малоновый эфир один β -оксиэтильный остаток; второй такой же остаток ввести этим же методом уже не удается.

В настоящее время исследование распространено на некоторые другие вещества, обладающие подвижными водородными атомами.

Предварительный опыт был проведен в толстостенной бутылочке емкостью 50 мл. Для реакции было взято 16 г малонового эфира, 9 г окиси этилена (0.2 моля) и 2 г пиперидина. Сосуд был закрыт резиновой пробкой, которая привязывалась к горлу бутылки. На следующий день выделился маслянистый слой, который, однако, вскоре исчез. После трехдневного стояния началось выделение кристаллов, количество которых по прошествии 5 суток перестало увеличиваться. Эти кристаллы, окрашенные в бледно-розовый цвет, были отфильтрованы, промыты спиртом и высушены; выход 9 г (около 43%), т. пл. $108-109^\circ$. После перекристаллизации из горячего спирта были получены бесцветные кристаллы с т. пл. 110° . Вещество обладает большой кристаллизационной способностью, и при медленной кристаллизации без труда могут быть получены шестигранные пластинки до 1 см величиной. 0.1773 и 0.1681 г вещества при титровании израсходовали 22.65 и соответственно 21.40 мл 0.1 N NaOH. Найдено 57.5% и соответственно 57.2% $C_7H_8O_4$; вычислено 57.5% —COOH.

В дальнейшем опыты получения дилактона были повторены для нахождения оптимальных условий выхода дилактона и для изучения роли катализатора. Результаты этих опытов приведены в таблице, в которой также сведены опыты, проведенные в автоклаве.

В качестве автоклава использовался вращающийся автоклав емкостью 400 мл. О наступлении реакции и о ее скорости судили по показаниям манометра. Выходом дилактона считалось то количество вещества, которое

выкристаллизовалось после того, как реакционная масса стояла в течение суток после окончания опыта.

| № опыта | Количество малонового эфира (в г) | Количество окиси этилена (в г) | Катализатор и его количество (в г) | Продолжительность опыта | Выход дилактона | | Примечание |
|---------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | | | г | % | |
| 1 | 40 | 22 | Пиперидин 4 | 5 суток | 31 | 78 | Комнатн. темпер. |
| 2 | 40 | 22 | » 2 | 10 » | 24 | 61 | » » |
| 3 | 40 | 25 | » 2 | 10 » | 25 | 64 | » » |
| 4 | 40 | 30 | » 2 | 10 » | 23 | 59 | » » |
| 5 | 40 | 22 | » 4 | 5 » | (¹) | (¹) | » » |
| 6 | 40 | 22 | Диэтил-амин 4 | 5 » | (¹) | (¹) | » » |
| 7 | 40 | 22 | То же 2 | 10 » | 25 | 64 | » » |
| 8 | 40 | 22 | » » 1 | 20 » | 18 | 46 | » » |
| 9 | 40 | 22 | Триэтанол-амин 2 | 15 » | 15 | 38.5 | » » |
| 10 | 40 | 22 | Пиперидин 2 | 20 » | (²) | (²) | » » |
| 11 | 40 | 22 | » 1 | 4 часа | 6.5 | 26 | Автоклав 100° |
| 12 | 40 | 22 | » 1 | 3 » | 5.4 | 21 | » 110° |
| 13 | 40 | 22 | Диэтил-амин 1 | 3 » | — | — | » 120° |
| 14 | 40 | 22 | То же 1 | 3 » | — | — | » 115° |
| 15 | 40 | 22 | » » 2 | 3 » | (³) | (³) | » 80° |
| 16 | 40 | 22 | Пиперидин 2 | 3 » | (³) | (³) | » 80° |
| 17 | 160 | 100 | » 5 | 10 суток | 135 | 86 | Комнатн. темпер. |
| 18 | 160 | 100 | Диэтил-амин 5 | 10 » | 133 | 85 | » » |

Из таблицы видно, что пиперидин и диэтиламин являются равноценными катализаторами, а триэтаноламин несколько уступает первым двум веществам, как катализатор.

Все опыты, проведенные с подогревом в автоклаве, не дали удовлетворительных результатов.

Поступило
20 IX 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Knorr, Hörlein, B., 40, 2037 (1907). ² Laurencço, A. ch. [3], 67, 275 (1863); Wurz, A. ch. [3], 69, 330 (1863); Mohs, C., 495 (1886). ³ Grignard, C. R., 136, 1260 (1903). ⁴ Knoevenagel, D. R. P. 94132 (C 1898 I 228); Verby, Bl. [3], 21, 414 (1899). ⁵ Leuchs, Gieseler, B., 45, 2121. ⁶ Perkin, Soc., 47, 810. ⁷ Perkin, Soc., 65, 579. ⁸ Traubeu. Lehmann, B., 34 (1876). ⁹ Vorländer, A., 294, 273 (1897); 304, 1 (1899); 345, 168 (1906).

(¹) Содержимое бутылки было выброшено к концу указанного срока, опыт погиб.

(²) Реакционная масса представляла собой темнокрасную массу, дилактона не получено.

(³) В этих опытах наблюдалось мгновенное саморазогревание, достигавшее 130°.