

Л. Н. ЦАРФЕНТЬЕВ и М. М. АБРАМОВ

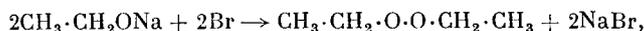
ДЕЙСТВИЕ БРОМА НА ЭТИЛАТ НАТРИЯ

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 4 VII 1939)

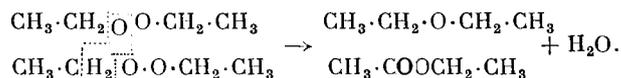
В литературе имеются указания Seel и Salzmann<sup>(1)</sup>—Barth<sup>(2)</sup>, что действием брома на этилат натрия получается ряд продуктов, как-то: альдегид, бромистый этил, бромаль, уксусная кислота. Аналогичная работа сделана Лагеревым<sup>(3)</sup> в лаборатории органической химии Самаркандского университета. Он брал сухой этилат натрия и действовал на него бромом, при этом он указывает на образование в продуктах реакции диацетила. Все указанные авторы данный процесс изучали, непосредственно действуя бромом на сухой этилат натрия, а поэтому их опыты были поставлены в очень жесткие условия, которые являлись причиной образования столь разнообразных продуктов. Нам было интересно, как пройдет реакция брома с алкоголятом в какой-либо среде. В качестве первого экспериментального решения этой задачи мы выбрали эфирную среду.

Приготовив методом вспучивания сухой пылевидный этилат натрия, мы действовали на него бромом в сухом эфире. Выделенный продукт реакции в основном оказался этиловым эфиром уксусной кислоты, с выходом в 58% от теории.

В настоящей работе нам удалось направить реакцию по определенному пути и получить вполне определенное вещество с большим выходом. Труднее представить нам механизм реакции. Если только можно будет считать, что первой ступенью реакции является перекись этила, которая могла образоваться по реакции



и если учесть неустойчивость последнего к восстановителям, то результирующей фазой процесса должна явиться дегидратация перекиси этила, которая и приводит к образованию уксусноэтилового эфира:



Действие брома на этилат натрия в сухом эфире. В круглодонной колбе из 12 г натрия был приготовлен методом вспучивания сухой пылевидный алкоголят (методом Казанской лаборатории проф. А. Е. Арбузова). Колба соединялась при помощи рогатого форштосса с обратным холодильником и при охлаждении ледяной водой,

при сильном перемешивании в среде сухого эфира (200 см<sup>3</sup>) через капельную воронку медленно прибавлялся бром (40 г). После окончательного приливания брома в течение 1 час., колба нагревалась на водяной бане, а потом содержимое колбы оставлялось стоять в течение 12 час. Затем жидкая часть была декантирована с выпавшего осадка бромистого натрия, а последний трижды был обработан сухим эфиром. Из раствора, содержащего в себе продукты реакции, был отогнан эфир, после чего в колбе осталось еще 14 г. При перегонке в обыкновенных условиях оставшейся жидкости главная часть была собрана при 710 мм между 60—75° в количестве 12 г, а после трехкратной фракционной перегонки из колбы с маленьким пришлифованным дефлегматором выделено 9.7 г вещества в чистом состоянии. Оно представляло собой жидкость с температурой кипения 72—73° при 710 мм, с характерным запахом этилового эфира уксусной кислоты, смешивающегося со спиртом и эфиром во всех отношениях.

Смешанная проба с чистым этиловым эфиром уксусной кислоты не дала понижения температуры кипения. При омылении едким натром получена соль, которая от действия разбавленной серной кислоты разлагается с выделением сильного запаха уксусной кислоты, что, без сомнения, указывает на то, что в наших руках был действительно этиловый эфир уксусной кислоты. По удельному весу, рефракции и другим свойствам эфир идентичен с полученным при действии крепкой серной кислоты на этиловый спирт, т. е. температура кипения 72—73° при 710 мм.

$$18.5=0.903 \quad 20=1.38048$$

#### Анализ

0.1256 г вещ.: 0.2420 г CO<sub>2</sub>; 0.1028 г H<sub>2</sub>O

Найдено %: C 53.28%; H=9.07%

вычислено %: C 53.54%; H 9.09%.

При действии брома на сухой этилат натрия в эфирной среде реакция идет главным образом в сторону образования этилового эфира уксусной кислоты.

Узбекский государственный университет  
Самарканд

Поступило  
17 VII 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Seel u. Salzmann, Ber. 7, 496.      <sup>2</sup> Barth, Ber., 9, 1456.  
<sup>3</sup> Лагерев, ЖОХ, 7, 2381 (1937).