

К. Г. ПАКЕНДОРФ

**НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ С ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА. ПОБОЧНЫЕ
ПРОДУКТЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ КОНДЕНСАЦИИ МАЛОНОВОГО
ЭФИРА С ОКИСЬЮ ЭТИЛЕНА**

(Представлено академиком Н. Д. Зелинским 10 IV 1940)

В сообщении I⁽¹⁾ было показано, что при конденсации малонового эфира с окисью этилена в присутствии вторичных аминов образуется дилактон 4,5-диокси-3,3-дикарбоксипентана. Максимальный выход этого вещества составляет 86% от теоретически возможного выхода, считая на взятый в реакцию малоновый эфир. Так как при разгонке фильтрата, полученного после выделения дилактона, не удалось выделить невошедший в реакцию малоновый эфир, то, очевидно, последний вступил в побочную реакцию. Эта побочная реакция делается главной реакцией, если вести опыт не при комнатной, а при несколько повышенной температуре (80—110°). При более высоких температурах, > 100°, дилактона вовсе не образуется. Показательно, что во всех случаях реакционная масса обладает весьма характерным и интенсивным запахом.

Разгонка показала, что часть этой смеси выкипает от 70 до 140°, затем температура кипения быстро повышается, и следующая фракция выкипает от 150 до 170° при 12 мм. Перегонка в вакууме сопровождается выделением дыма, что указывает на разложение. Повторная перегонка этой фракции протекает без выделения дыма и приводит к бесцветному дистиллату, главная часть которого выкипает при 160—165° при 12 мм. Выше 170° в вакууме наблюдается сильное разложение и перегоняется лишь незначительное количество окрашенного дистиллата, который ближе не исследовался. В перегонной колбе остается небольшое количество смолистого остатка.

Таким образом получаются две основные фракции, 70—140° и 160—165°/12 мм.

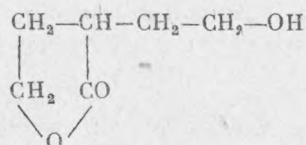
При тщательной разгонке первой фракции с помощью спирали Видмера удалось из нее выделить два вещества, количественное соотношение которых зависит от условий, в которых велась конденсация окиси этилена с малоновым эфиром.

Если конденсация проводилась при комнатной температуре, то преобладает вещество с т. кип. 87—88°, оказавшееся этиловым спиртом. Во всех опытах, проведенных при более высокой температуре, количество вещества, кипевшего при 135—136°, увеличивалось относительно количества спирта.

По запаху и по т. кип. 136° это вещество могло бы быть диэтиловым эфиром угольной кислоты. Химические свойства и анализ полностью подтвердили это предположение.

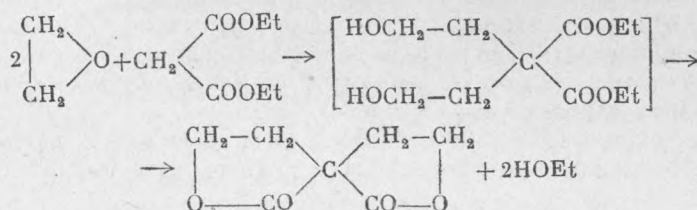
Вещество с т. кип. 160—165°/12 мм оказалось растворимым в воде. Оно, очевидно, является лактоном, так как, реагируя нейтрально на лакмус, расходует при титровании количество щелочи, отвечающее молекулярному весу 130. Это вещество содержит свободную гидроксильную группу, что доказывается образованием уксусного эфира при ацетилировании и образованием фенилуретана при взаимодействии с фенилизоцианатом (т. пл. фенилуретана 69°). Титрованием ацетилированного вещества удается установить молекулярный вес в 172.

Сопоставляя эти данные, веществу можно приписать строение α -(β -окси-этил)-бутиролактона



Дальнейшим доказательством является поведение этого побочного продукта при нагревании его с концентрированной соляной кислотой на 120°. При этом образуется нерастворимое в воде бесцветное масло, которое по коэффициенту рефракции и по содержанию хлора отвечает α -(β -хлор-этил)-бутиролактону (2).

Таким образом доказано возникновение трех побочных продуктов при конденсации окиси этилена с малоновым эфиром, этилового спирта, диэтилового эфира угольной кислоты и α -(β -окси-этил)-бутиролактона. Этиловый спирт возникает при образовании дилактона, согласно следующей схеме:



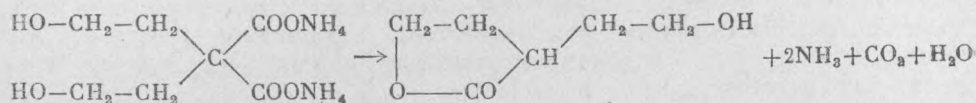
Труднее объяснить возникновение двух других побочных продуктов— угольного эфира и α -(β -окси-этил)-бутиролактона. Можно было бы думать, что α -(β -окси-этил)-бутиролактон образуется во время перегонки, при которой наблюдается разложение перегоняемого вещества (дым).

Против этого довода говорит то, что угольный эфир к этому времени уже образовался, а объяснить его возникновение труднее всего. Кроме того, после ацетилирования сырой, не разогнанной реакционной смеси не наблюдается разложения при ее перегонке. Вероятно разложение (дым) наблюдается за счет каких-то более высокомолекулярных веществ, возможно «полимеров» окиси этилена, которые образуются в условиях опыта из последней.

Объяснение возникновения α -(β -окси-этил)-бутиролактона может быть дано на основе следующего любопытного поведения дилактона 1,5-диокси-3,3-дикарбокси-пентана. Это вещество легко растворимо в концентрированных растворах аммиака, при этом, вероятно, образуется аммонийная соль диоксидикарбоновой кислоты. При упаривании этого раствора в вакууме (при 40°) наступает отщепление углекислоты и аммиака, которые в приемнике отлагаются в виде карбаминовокислого аммония. Обычно отщепление аммиака и углекислоты протекает полностью при температуре

не выше 80°, после чего в колбе остается бесцветная маслянистая жидкость. Эта жидкость кипит при 165°/12 мм и является α-(β-окси-этил)-бутиролактоном, который был отождествлен по константам и по фенилуретану.

Эта реакция, очевидно, протекает по схеме:



Вероятно, в условиях реакции конденсации малонового эфира с окисью этилена также наступает образование соли диоксикислоты со вторичным амином (пиперидин или диэтиламин), а образовавшаяся соль вероятно распадается, регенерируя вторичное основание, образуя при этом α-(β-окси-этил)-бутиролактон (аналогично предыдущей схеме). Образование углоного эфира, однако, этой схемой не объясняется.

Благодаря реакциям, описанным в настоящей работе, α-(β-окси-этил)-бутиролактон делается весьма легко доступным веществом, так как удавалось выделить до 92% от теоретически возможного количества этого вещества из тех опытов конденсации окиси этилена с малоновым эфиром, которые велись при температуре выше 115°.

О п и с а н и е о п ы т о в. Фильтраты, оставшиеся после выделения дилактона [всего было взято остатков от конденсации 480 г малонового эфира при комнатной температуре (¹)], подвергались фракционировке. При 70° начинали переходить первые капли вещества, затем температура некоторое время удерживалась при 75—80° и 130—136°. Повторная разгонка этой фракции с применением спирали Видмера (40 см высотой) дала две резко ограниченные фракции 77—80° и 135—136°. Небольшое количество промежуточной фракции не принималось во внимание, так как ее не хватало для повторной разгонки.

Первая фракция (120 г) по всем свойствам отвечала этиловому спирту, давала сильную иодоформную реакцию и при окислении хромовой смесью сильный запах ацетальдегида $n_D^{20} = 1,3615$.

Вторая фракция (132 г) бесцветная, легкоподвижная жидкость с характерным запахом диэтилкарбоната была подвергнута анализу:

8,72 мг дали 34,1 мг AgJ (по Цейзелю).

Найдено 75,1% C₂H₅O.

C₅H₁₀O₃: вычислено 76,25% C₂H₅O

0,227 г израсходовали 32,5 мл 0,1 *n* NaOH

C₅H₁₀O₃: вычислено 33,5 мл 0,1 *n* NaOH.

Остаток после отгонки этилового спирта и диэтилкарбоната фракционировался в вакууме (12 мм). Температура быстро поднялась до 160° и затем медленно достигла 170°. Выше 170° перегонялось немного вещества, окрашенного в бурый цвет. Остаток в колбе составлял примерно 10—12 г вязкой смолы.

Фракция 160—170° была перегнана вторично, причем главная масса была собрана при 160—165° (12 мм), 198—200° (36 мм).

Вещество представляет собой бесцветную маслянистую жидкость, растворимую в воде $n_D^{20} 1,4660$.

0,3848 и 0,2324 г вещества израсходовали 29,80 мл и 18,03 мл 0,1 *n* NaOH.

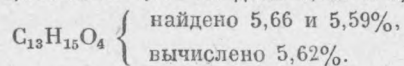
Найдено 34,6% COOH (*M* = 130) и 34,81% COOH (*M* = 129,2).

C₆H₁₀O₃: вычислено 34,8% COOH (*M* = 130).

Небольшая проба (0,5 г) лактона смешана в пробирке с фенилизотианатом (избыток) и оставлена стоять. Наступает саморазогревание, и вскоре

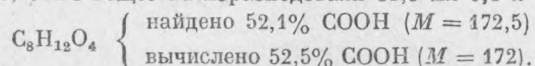
начинается кристаллизация фенилуретана. Фенилуретан промывался эфиром и кристаллизован из спирта т. пл. 69°.

4,585 мг и 3,198 мг дали 0,226 и 0,156 мл N₂ при 738 мм и 19°



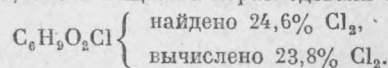
5 г лактона нагревались с избытком уксусного ангидрида до кипения в течение 4 час. После отгонки уксусного ангидрида остаток был перегнан в вакууме. Ацетильное производное кипело при 174—176°/15 мм n_D^{23} 1,4550. Вещество—бесцветное масло, не обладающее запахом, в воде не растворимо.

0,2722 г вещества израсходовали 31,5 мл 0,1 *n* NaOH



5 г лактона нагревались в запаянной трубке с концентрированной соляной кислотой на 120° в течение 3 час. В трубке образовался маслянистый слой, который был отделен, промыт раствором соды, высушен и перегнан в вакууме т. кип. 145°/5мм n_D^{25} 1,4712.

0,2365 г вещества израсходовали 15,55 мл 0,1 *n* AgNO₃ (по Степанову)



80 г малонового эфира и 50 г окиси этилена нагревались в присутствии 2 г пиперидина на 120°. Реакция закончилась в течение 3 час. (давление снизилось с 12 ат в начале опыта до 1,5 ат). Из реакционной смеси дилактона не выделилось при стоянии, масса была подвергнута перегонке. После отгонки спирта и угольного эфира остаток был перегнан в вакууме. При 160—170°/12 мм перешло 68 г вещества, которые при повторной перегонке дали 59 г α-(β-окси-этил)-бутиролактона, кипевшего при 160—165°/12 мм n_D^{24} 1,4662. Выход 92%.

Аналогичные результаты дал опыт, проведенный при 140° с такой же загрузкой, как и в предыдущем опыте. Выход α-(β-окси-этил)-бутиролактона 57 г, что составляет 87,5%.

25 г дилактона растворены в концентрированном водном аммиаке. Раствор упаривался в вакууме на водяной бане (40°). После отгонки воды началось сильное вспенивание массы, и в приемнике (как и на холодных частях колбы) появился возгон белых кристаллов. Водяная баня была доведена до кипения, и выделение газа (вспенивание) вскоре прекратилось. Возогнанная масса сильно пахла аммиаком и с соляной кислотой выделяла CO₂. Остаток в колбе был перегнан в вакууме. Т. кип. 163°/12 мм. Получено бесцветное маслянистое вещество со всеми свойствами α-(β-окси-этил)-бутиролактона n_D^{21} 1,4658. С фенилизотианатом образование фенилуретана с т. пл. 69°, смешанная проба с ранее полученным фенилуретаном не давала депрессии.

Поступило
13 IV 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ ДАН, XXV, 388 (1939). ² ДАН, XXV, 393 (1939).