

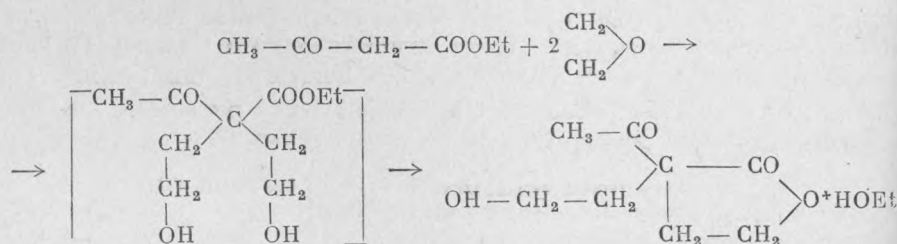
К. Г. ПАКЕНДОРФ и Ф. Ф. МАЧУС

НОВЫЙ ТИП РЕАКЦИИ ОКСИ ЭТИЛЕНА (IV); КОНДЕНСАЦИЯ
ОКСИ ЭТИЛЕНА С АЦЕТОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ

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

Предыдущие работы показали, что конденсация окиси этилена с малоновым эфиром и однозамещенными малоновыми эфирами приводит к образованию лактонов, строение которых зависит от взятых в реакцию малоновых эфиров (1). Взаимодействие протекает за счет подвижного водородного атома этих соединений.

Сообразно этим данным реакция между ацетоуксусным эфиром и окисью этилена должна бы привести к образованию α -оксиэтил- α -ацетил-бутиролактона согласно следующей схеме:

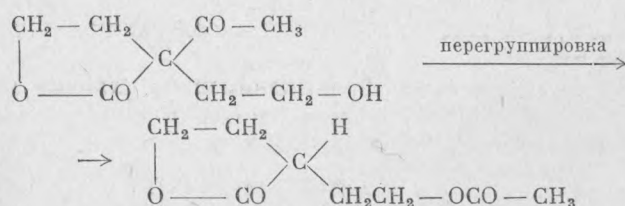


Исследование смеси, образующейся при конденсации ацетоуксусного эфира с окисью этилена в присутствии вторичного амина (пиперидина), показало несколько неожиданный результат. Фракция сырого конденсата, выкипающая до 100° при атмосферном давлении и которая по приведенной выше схеме должна бы являться этиловым спиртом, показала сильный запах уксусноэтилового эфира. Титрованием удалось установить, что в этой фракции содержится 36,8% этилацетата. Дальнейшая разгонка в вакууме 15 мм дала в качестве главного продукта вещество с темп. кип. 174—176°. Это вещество—бесцветное масло, частично растворимое в воде, обладает нейтральной реакцией, однако при титровании щелочью показывает наличие почти двух карбоксильных групп. Типичные реакции для кетонов, образование *p*-нитрофенилгидразона, это вещество не показывает. С фенилизотиоцианатом реагирует лишь незначительная часть вещества, главная масса его остается неизменной. Незначительные количества полученного уретана плавятся при 69°. Эти реакции указывают на отсутствие кетонной группы и на отсутствие свободного гидроксильного атома в главной массе смеси.

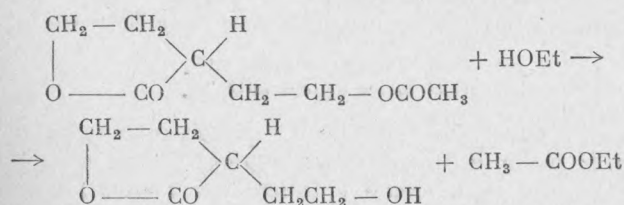
При нагревании этого вещества с раствором едкого калия удается после подкисления реакционной массы выделить бесцветное маслянистое вещество с темп. кип. 162—165°/15 мм. Это вещество также не является кетоном, но обладает гидроксильной группой. С фенилизотиоцианатом образуется уретан, обладающий темп. пл. 69°. Этот уретан не дает депрессии с вышеупомянутым уретаном и с уретаном, полученным из α -(β -окси-этил)-бутиролактона (1). Анализ этих уретанов дает по азоту результаты, точно совпадающие с результатами для описанного ранее уретана α -(β -окси-этил)-бутиролактона (2), титрование омыленного вещества также указывает на наличие этого лактона.

Таким образом сырой продукт, очевидно, является смесью α -(β -окси-этил)-бутиролактона с его уксусным эфиром. Оба эти вещества кипят при близких температурах, первое при 162—165°/15 мм, второе при 174—176°/15 мм.

Возникновение этих веществ может быть объяснено следующей схемой:



Последнее вещество претерпевает алкоголиз под влиянием присутствующего этилового спирта (ср. схему I), вследствие чего и образуется упомянутая смесь, в том числе и этилацетат*



Таким образом конденсация ацетоуксусного эфира с окисью этилена в присутствии вторичных аминов приводит не к ожидаемому α -(β -окси-этил)-ацетил-бутиролактону, а в результате перегруппировки с последующим алкоголизом первичного продукта реакции к α -(β -окси-этил)-бутиролактону. Сама перегруппировка, связанная с миграцией ацетильной группы, интересна в том отношении, что здесь наблюдается редкий случай отрыва ацетильной группы от углеродного атома и переход ее к гидроксильной группе.

Можно предполагать, что мы имеем дело не с единичным случаем миграции ацетильной группы, а с явлением, общим для всех β -кетоефиров, поскольку они подвергаются описанным условиям реакций.

Описание опытов. 150 г свежеперегнанного ацетоуксусного эфира помещались в смеси с 110 г окиси этилена и 2 г пиперидина в бутылку, к горлу которой привязывалась пробка, во избежание выброса

* Возможно, что предварительно наступает алкоголиз α -(β -окси-этил)- α -ацетил-бутиролактона, а уже продукт алкоголиза подвергается реакции переэтерификации. Последний механизм реакции приводит к тем же конечным продуктам, однако избрать тот или иной механизм реакции, как наиболее вероятный, в настоящее время не представляется возможным.

последней. После стояния в течение 20 дней реакционная масса приобрела значительную вязкость; реакционная масса была подвергнута разгонке.

До 100° при обычном давлении отогналось 55 г бесцветной жидкости, главная масса которой отгонялась в пределах 70—80°. Эта жидкость обладала интенсивным запахом уксусно-этилового эфира (фракция I).

Остаток был подвергнут разгонке в вакууме 6 мм, причем были получены 96 г бледножелтого маслянистого вещества, кипевшего при 173—175° (фракция II). Температура кипения остатка стала медленно подниматься до 180°. Фракция, кипящая в интервале 175—180°, составила 23 г.

В перегонной колбе осталось небольшое количество темноокрашенной вязкой массы, которая при дальнейшем нагревании сильно разлагалась.

Фракцию I при тщательной разгонке на колонке Видмера удалось разбить на две части, по температуре кипения подходящие к этилацетату и к этиловому спирту. О количественном составе этой фракции, однако, на основе разгонки нельзя было судить. Часть сырой неразогнанной фракции I была титрована: 0,8586 г и 0,567 г навески израсходовали 31 мл и 18,3 мл 0,1-*n* NaOH, что отвечает содержанию уксусного эфира в 36,8% и 33,5%.

Фракция II была вторично фракционирована, причем она выкипала в тех же пределах 173—175°/15 мм, $n_D^{20} = 1,4693$ (1,4710); 1,0533 г вещества израсходовали 89,3 мл 0,1-*n* NaOH:

	найдено: 38% COOH.
$C_6H_{10}O_3$	вычислено 34,6% COOH.
$C_8H_{12}O_4$	» 52,39% COOH.

0,5 г вещества были смешаны с избытком фенилизоцианата. После стояния в течение 36 час. появилось незначительное количество кристаллов, которые были отфильтрованы, промыты эфиром и перекристаллизованы из спирта; темп. пл. 69°. 5,546 мг вещества дали 0,19 мл N_2 (754 мм/18°):

	найдено 3,98% N_2 .
$C_{13}H_{15}O_4N$	вычислено 4,00% N_2 .

Уретан не давал депрессии темп. пл. с ранее полученным уретаном (1). 20 г фракции II были омылены нагреванием с избытком 30%-ного раствора едкого калия кипячением в течение 4 часов. Реакционная масса была подкислена конц. соляной кислотой и упарена в вакууме. Остаток был извлечен спиртом (3 раза) и спиртовый раствор снова упарен в вакууме. Остаток представлял бледножелтое масло, которое кипело при 174—176°/15 мм; $n_D^{20} = 1,4550(87)$; 0,2124 г вещества израсходовали 16,32 мл 0,1-*n* NaOH:

	найдено 34,5% COOH.
$C_6H_{10}O_3$	вычислено 34,6% COOH.

0,5 г вещества, смешанные с фенилизоцианатом, реагировали с само-разогреванием. После 24 часов стояния реакционная смесь представляла собой твердую кристаллическую массу, которая после промывки эфиром и перекристаллизации из спирта плавилась при 69°. Повторная кристаллизация не привела к повышению темп. пл. Смешанная проба с ранее полученным уретаном не дала депрессии темп. пл.

Поступило
10 IX 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ ДАН, XXV, 388 (1940); ср. также предыдущее сообщение. ² ДАН, XXVII, № 9, 956 (1940).