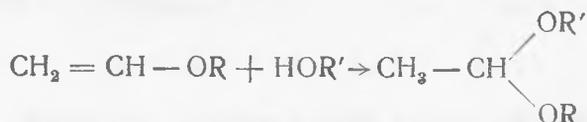


М. Г. ВОРОНКОВ

ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТАЛЬДЕГИДАЦЕТАЛЕЙ ИЗ  
ВИНИЛЭТИЛОВОГО ЭФИРА И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

(Представлено академиком А. Н. Терениным 7 X 1948)

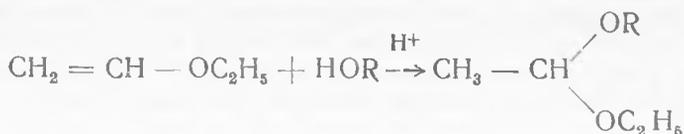
Один из наиболее удобных и изящных методов получения ацеталей основан на реакции присоединения спиртов к винилалкиловым эфирам, протекающей по схеме:



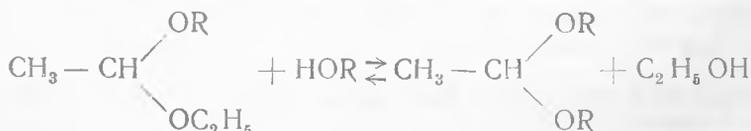
Этим путем М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн (4) синтезировали целый ряд ацеталей с одинаковыми ( $R = R'$ ) или различными радикалами.

Однако указанный метод получения ацеталей неудобен тем, что при получении ацетальдегиддиалкилацеталей  $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OR})_2$  исходным продуктом должен служить винилалкиловый эфир, содержащий такой же алкильный радикал (R), как и синтезируемый ацеталь. Это обстоятельство ограничивает применение вышеприведенной реакции для получения диалкилацеталей с любым строением алкильного радикала, так как в ряде случаев соответствующие винилалкиловые эфиры бывают трудно доступны.

Нами разработан метод получения ацетальдегиддиалкилацеталей, базирующийся на каталитической реакции винилэтилового эфира (который производится в промышленном масштабе) со спиртами, обладающими более высокой температурой кипения, чем этиловый спирт. Первой стадией этой реакции является образование этилалкилацетала:



Последний при нагревании с избытком спирта в присутствии следов кислого катализатора (HCl) частично обменивает этильный радикал на спиртовый (R), причем устанавливается состояние равновесия:



Это равновесие легко сдвигается вправо применением большого избытка спирта RОН и дальнейшей отгонкой из реакционной смеси образующегося более низкокипящего этилового спирта. Применяя колонку даже с не очень большой эффективностью (10 — 15 теоретических тарелок), удается таким образом гладко получать ацетальдегид-ацетали из спиртов с т. кип. выше 95° (т. е. практически из всех спиртов, кроме метилового, изопропилового и третично-бутилового \*).

Этим путем нами был синтезирован ряд ацетальдегиддиалкилацеталей с хорошими выходами (до 92%), не уступающими таковым при получении ацеталей по Шостаковскому и Герштейн (1).

Для всех полученных ацеталей после их тщательной очистки измерялись физические константы, сведенные нами в табл. 1. Там же приведены найденные из этих данных молекулярные рефракции и паразор. Для сравнения под соответствующими величинами в табл. 1 помещены значения молекулярных рефракций, вычисленных по Эйзенлору, и паразоров, вычисленных по Гиблингу.

При вычислении паразора мы пользовались выведенным нами стандартным значением группы  $(C) - CH \begin{matrix} (O) \\ / \\ (O) \end{matrix} = 19,1$  и поправками на  $\gamma$ - и  $\delta$ -углеродные атомы, соответственно равными  $-0,7$  и  $-1,4$ .

### Экспериментальная часть

Исходный винилэтиловый эфир очищался описанным нами ранее способом (2) и имел т. кип. 35,8° (763,6 мм);  $d_4^{20} = 0,7532$ ;  $n_D^{20} = 1,37396$ ;  $n_D^{20} = 1,37657$ ;  $n_F^{20} = 1,38280$ . Применявшиеся спирты (все, кроме этилового Кальбаума) перегонялись на колонке непосредственно перед введением в реакцию. Их температуры кипения точно соответствовали литературным данным.

Реакция получения ацетальдегиддиалкилацеталей проводилась следующим образом. В литровую двугорлую перегонную колбу, пришлифованную к колонке со стеклянной насадкой эффективностью около 15 теоретических тарелок, помещалась смесь из 72 г (1 г-моль) винилэтилового эфира и 3—3,5 г-мол. соответствующего спирта. Через второе горло колбы добавлялся катализатор (0,2—0,5 мл конц. HCl). После саморазогревания реакционной смеси последняя нагревалась до кипения в течение 10—40 мин. при полном возврате флегмы (температура рубашки 70°).

После установления равновесных условий отгонялся этиловый спирт. Обычно его переходило 45—46 г, т. е. точно теоретическое количество (1 г-моль). Затем в перегонную колбу прибавлялось несколько миллилитров соответствующего спиртового раствора алкоголята натрия (для нейтрализации катализатора), отгонялся избыток высекипающего спирта и перегонялся оставшийся ацеталь. Высококипящие ацетали перегонялись при пониженном давлении. Выходы полученных таким образом ацетальдегиддиалкилацеталей приведены в табл. 1.

Ацеталь этилового спирта получался из равномолекулярной смеси винилэтилового эфира и абсолютного спирта, охлаждаемой при внесении катализатора до  $-10^\circ$ .

В целях дальнейшей очистки ацетали оставлялись на неделю над металлическим натрием и, по отделении от него, дважды перегонялись на колонке (высококипящие ацетали — в вакууме). Для очищен-

\* Ацетали этих спиртов могут быть синтезированы по нашему методу из винил-метилового эфира.

Таблица 1

Физические свойства ацетальдегиддиалкилацеталей  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OR})_2$ 

| R   | Выход<br>в % | Т. кип.<br>$\pm 0,1^\circ\text{C}$ | Давление<br>в мм<br>рт. ст. | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ | $n_D^{20}$ | $n_F^{20}$ | $\gamma^{20}$<br>$\pm 0,05$<br>дин/см | $MR_C$         | $MR_D$         | $MR_F$         | $\rho$         |
|---|--------------|------------------------------------|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $\text{C}_4\text{H}_6$ . . . . .  | 92,1         | 102,73<br>21,5                     | 771,2<br>22,5               | 0,8259     | 1,37924    | 1,38106    | 1,38555    | 21,39                                 | 33,08<br>38,05 | 33,23<br>33,19 | 33,57<br>33,54 | 207,7<br>307,4 |
| $\text{C}_3\text{H}_7$ . . . . .  | 91,3         | 147,0                              | 759,7                       | 0,8293     | 1,39504    | 1,39703    | 1,40174    | 22,99                                 | 42,28<br>42,24 | 42,47<br>42,43 | 42,91<br>42,87 | 386,1<br>386,1 |
| $\text{C}_4\text{H}_8$ . . . . .  | 84,0         | 186,2<br>87,1                      | 754,8<br>22,5               | 0,8326     | 1,40655    | 1,40860    | 1,41345    | 24,36                                 | 51,48<br>51,44 | 51,71<br>51,67 | 52,24<br>52,21 | 465,0<br>465,0 |
| $\text{C}_4\text{H}_9$ / . . . . .                                      | 81,9         | 167,40                             | 747,7                       | 0,8199     | 1,40088    | 1,40271    | 1,40769    | 22,32                                 | 51,63<br>51,44 | 51,84<br>51,67 | 52,40<br>52,21 | 462,0<br>462,0 |
| $\text{C}_6\text{H}_{11}$ / . . . . .                                   | 84,0         | 210,9<br>114,9                     | 761,2<br>34,5               | 0,8290     | 1,41255    | 1,41455    | 1,41865    | 23,98                                 | 60,80<br>60,63 | 61,06<br>60,90 | 61,55<br>61,54 | 540,1<br>541,0 |
| $\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ . . . . .                          | 72,5         | 100,7                              | 10                          | 1,1771     | 1,45086    | 1,45266    | 1,45830    | 36,72                                 | 42,74<br>42,73 | 42,93<br>42,93 | 43,39<br>43,39 | 391,2<br>389,8 |
| $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$ . . . . . | 65,7         | 120,2                              | 21                          | 0,9378     | 1,41506    | 1,41714    | 1,42210    | 27,44                                 | 55,09<br>54,72 | 55,33<br>54,95 | 55,91<br>55,51 | 503,4<br>504,0 |

ных таким образом ацеталей измерялись физические константы. Методика измерений и аппаратура тождественны описанным нами ранее (\*).

Ацеталь этиленхлоргидрина

Найдено:  $M$  186,0, 186,4; %  $Cl$  37,72, 38,05

$C_6H_{12}O_2Cl_2$ . Вычислено:  $M$  187,07; %  $Cl$  37,91

Ацеталь этилцеллосольва

Найдено:  $M$  203,2, 204,5; %  $C$  58,15, 58,20; %  $H$  10,82, 10,76

$C_{10}H_{22}O_4$ . Вычислено:  $M$  206,27; %  $C$  52,22; %  $H$  10,76.

Химический факультет  
Ленинградского государственного  
университета

Поступило  
2 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Ф. Шостаковский и Н. А. Герштейн, ЖОХ, 16, 937 (1946); 18, 454 (1948); Изв. АН СССР, ОХН, 4, 453 (1948). \* М. Г. Воронков, ЖФХ, 22, 975 (1948).