

Д. Н. КУРСАНОВ и О. М. ШЕМЯКИНА

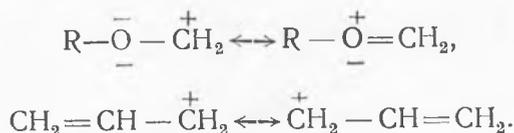
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИСТОГО АЛЛИЛПИРИДИНИЯ СО СПИРТАМИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 VII 1948)

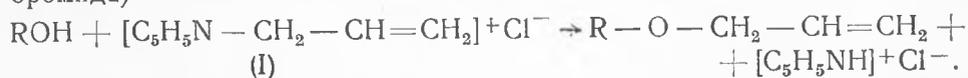
В результате изучения взаимодействия четвертичных солей аммония, содержащих алкоксиметильный радикал, со спиртами было установлено (1), что алкоксиметильный радикал легко обменивается местами с водородом гидроксильной группы, в результате чего спирты превращаются в формали.

Выходы формалей в этих реакциях были высокими и в отдельных случаях приближались к теоретическим.

Представляло интерес попытаться распространить эту реакцию на четвертичные соли аммония с другими радикалами и, в частности, на соли аммония с аллильным радикалом, родственные черты которого с алкоксиметильными радикалами следует видеть в том, что оба типа радикалов в их катионном состоянии стабилизируются вследствие резонанса, что должно облегчать соответствующее направление распада исходных аммониевых солей.



Действительно, изучив взаимодействие хлористого аллилпиридиния (I) с *n*-пропиловым и *n*-бутиловым спиртами, нам удалось обнаружить в продуктах реакции соответственно *n*-пропилаллиловый эфир и *n*-бутилаллиловый эфир (последний был идентифицирован в виде дибромида)



Таким образом было показано, что аллильный радикал и алкоксиметильные радикалы четвертичных солей аммония при взаимодействии этих веществ со спиртами ведут себя аналогичным образом.

Однако выходы аллиловых эфиров резко отличаются от выходов формалей и лишь немного превышают 10% от теоретических.

Помимо довольно хорошей растворимости простейших аллиловых эфиров в воде, приводящей к значительным их потерям при очистке, одной из главных причин низких выходов является образование больших количеств полимерных веществ. Если реакцию вести при более высокой температуре, то это направление в еще большей степени подавляет основную реакцию.

Экспериментальная часть

Получение хлористого аллилпиридиния. Смесь равномолекулярных количеств пиридина и хлористого аллила нагревалась на водяной бане при 70—75°С 8—9 час. Повышение температуры приводит к частичному осмолению продукта. Ввиду крайней гигроскопичности получаемого хлористого аллилпиридиния реакция проводилась в запаянных ампулах. Продукт полностью закристаллизовался и в его дальнейшей очистке не было необходимости.

Взаимодействие хлористого аллилпиридиния со спиртами.

1. Хлористый аллилпиридиний и *n*-пропиловый спирт 20,8 г (0,35 мол) *n*-пропилового спирта и 44,0 г (0,28 мол) хлористого аллилпиридиния нагревали 10 час. на масляной бане при 160° в запаянной ампуле. При вскрытии охлажденных ампул всегда наблюдалось избыточное давление. Реакционная смесь была экстрагирована эфиром. Эфирный раствор промыт 10% серной кислотой, затем многократно водой и высушен над хлористым кальцием.

Оставшееся после отгонки растворителя вещество (3,5 г) кипело при 90—92° и имело следующие константы: $n_D^{20} = 1,3919$; $d_4^{20} = 0,7670$; $MR = 31,09$ (вычислено для $C_6H_{12}O$ с одной двойной связью $MR = 31,08$).

Найдено %: С 71,80; Н 12,26
 $C_6H_{12}O$. Вычислено %: С 71,94; Н 12,07

Таким образом, константы и анализ показали, что вещество является чистым пропилаллиловым эфиром



Выход 10,0% от теоретического.

Для более полной характеристики полученного нами эфира он был пробромирован.

К раствору 9,9 г *n*-пропилаллилового эфира в 40 мл сероуглерода при охлаждении до 0° (—2°), был добавлен раствор 15 г брома в 15 мл сероуглерода до появления исчезающей окраски. Сероуглеродный раствор промыт 5% раствором соды, затем водой и высушен над сульфатом магния. После удаления растворителя оставшуюся маслянистую жидкость дважды перегнали под уменьшенным давлением. Т. кип. при 30 мм 115—116°. $n_D^{20} = 1,4928$; $d_4^{20} = 1,6111$; $MR = 46,88$ (вычислено для $C_6H_{12}OBr_2$ $MR = 47,08$).

Найдено %: Br 61,44
 Вычислено %: Br 61,47

Таким образом, вещество по своим константам и составу отвечает пропил-β, γ-дибромпропиловому эфиру



Май и Годон⁽³⁾, описывая *n*-пропил-β,γ-дибромпропиловый эфир, указывают, что он имеет т. кип. 210—212°, но других его констант не приводят.

2. Хлористый аллилпиридиний и *n*-бутиловый спирт. 21 г (0,28 мол) *n*-бутилового спирта и 44 г (0,28 мол) хлористого аллилпиридиния нагревали 9 час. на масляной бане при 160° в запаянной ампуле.

* Впервые *n*-пропилаллиловый эфир был получен Липпертом⁽²⁾.

Реакционная смесь была экстрагирована эфиром. После удаления растворителя остаток был перегнан при 65—130°.

Полученную смесь *n*-бутилового спирта и бутилаллилового эфира нельзя разделить обычной фракционной перегонкой, так как они имеют очень близкие температуры кипения. Незначительная растворимость *n*-бутилового спирта в воде не позволяет удалить его из смеси встряхиванием с водой (как в опыте с *n*-пропиловым спиртом).

Поэтому для разделения смеси бутилаллилового эфира и *n*-бутилового спирта мы обрабатывали ее в растворе хлороформа на холоду (0°) бромом до полного насыщения двойных связей. Раствор промыли 5% раствором соды, затем водой и высушили сульфатом натрия. После удаления растворителя остаток фракционировали под уменьшенным давлением.

1-я фракция т. кип. 35—40° при 20 мм.

2-я фракция т. кип. 125—135° при 29 мм.

Вторичная перегонка 1-й фракции дала продукт, константы которого отвечают *n*-бутиловому спирту: $n_D^{20} = 1,3995$; $d_4^{20} = 0,8031$; $MR = 22,34$ (вычислено для C_4H_9OH $MR = 22,20$).

2-я фракция, бесцветная жидкость с довольно резким запахом, несколько раз перегнанная, имела следующие константы: т. кип. 119° при 17 мм, 121° при 20 мм, 126° при 28 мм. $n_D^{20} = 1,4911$; $d_4^{20} = 1,5262$; $MR = 51,99$ (вычислено для $C_7H_{14}OBr_2$ $MR = 51,70$).

Найдено %: Br 57,85
Вычислено %: Br 58,32

Таким образом, это вещество представляет собой ранее в литературе не описанный бутил-β, γ-дибромпропиловый эфир



Выход этого соединения — 8,9 г (11,4%), считая на взятый *n*-бутиловый спирт.

Для того чтобы выяснить, как влияют на выходы бутил-β, γ-дибромпропилового эфира продолжительность и температура реакции, нами был поставлен ряд опытов в различных условиях.

Оказалось, что повышение температуры до 200—230° или увеличение продолжительности реакции до 20 час. приводят к уменьшению выхода эфира за счет превращения его в высокомолекулярные вещества.

Повидимому, вследствие большой реакционной способности аллильного радикала происходят реакции димеризации и полимеризации полученных эфиров.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
9 VII 1948

и
Московский текстильный институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Н. Курсанов, В. И. Сеткина и В. М. Родионов, Изв. АН СССР, ОХН, 228 (1948). ² W. Lippert, Lieb. Ann., 276, 148 (1893). ³ A. Mailhe et F. de Godon, Bull. Soc. Chim. France, (4) 27, 328 (1920).