

Член-корреспондент АН СССР Б. А. АРБУЗОВ и Е. К. ЮЛДАШЕВА

ПАРАХОР И СТРОЕНИЕ ЭФИРОВ ОРТОПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В одной из предыдущих работ (1) были разобраны данные парохоров *o*-муравьиной, *o*-угольной и *o*-кремневой кислот в связи с вопросом о расположении эфирных цепей относительно друг друга. Для эфиров *o*-муравьиной кислоты можно было предположить три возможности: 1) эфирные цепи не взаимодействуют между собой, 2) все три эфирных цепи взаимодействуют между собой, располагаясь за γ -углеродным атомом цепи параллельно друг другу, и 3) только две эфирных цепи располагаются за γ -углеродом параллельно друг другу.

Парахоры *o*-муравьиных эфиров с определенностью указывают на 2-е и 3-е расположение эфирных цепей, но на основании имеющихся данных по парахорам *o*-муравьиных эфиров нельзя сделать выбор между расположениями 2 и 3.

Так, для бутилового эфира *o*-муравьиной кислоты ошибка при сравнении вычисленного и найденного парахора равна при взаимодействии трех цепей 0,2%, двух цепей 0,6%; для изоамилового эфира для трех цепей 0,4%, для двух 0,5%. Данные парахоров для эфиров *o*-кремневой кислоты (1) определенно указывают на попарное взаимодействие цепей, что приводит к вытянутой форме молекул *o*-кремневых эфиров.

Подобное стремление принять в жидком состоянии вытянутую форму обнаружено было по данным парахоров для молекул третичных аминов (2) и триглицеридов (3). Эти выводы о структуре молекул глицеридов находятся в полном согласии с рентгенографическими данными (4), а для аминов - с вискозиметрическими измерениями (5).

С целью выяснения вопроса о расположении эфирных цепей в смысле взаимодействия трех или двух из них между собой в соединениях типа *o*-карбоновых кислот нами были произведены определения парахоров эфиров *o*-пропионовой кислоты.

Необходимые для исследования не описанные в литературе эфиры с длинными алкильными радикалами нами были синтезированы реакцией перэтерификации этилового эфира *o*-пропионовой кислоты другими спиртами в присутствии катализатора кислого характера. Таким образом были получены *n*-пропиловый, *n*-бутиловый, *n*-гексильный и *n*-октиловый эфиры *o*-пропионовой кислоты. На основании измерения их плотностей и поверхностного натяжения были определены их парахоры и сравнены с вычисленными по методу групповых значений. Результаты приведены в табл. 1.

Данные парахора гексильного и октилового эфиров указывают на то, что лишь две эфирные цепи взаимодействуют между собой, давая поправку в парахоре на параллельность, и молекулы *o*-пропионовых эфиров имеют вытянутую форму.

Таблица 1

Эфир <i>o</i> -пропионовой к-ты	С. з.	П. Р.	R _{ввч.}	R _{найд.}	% расхожд.	Принятые поправки
Этиловый	—	—	—	436,4	—	—
Пропиловый	549,8	3,0	552,8	549,3	-0,6	3γ — 4,2
Бутиловый	662,6	4,4	667,0	669,9	+0,4	3γ 3 — 10,8
»	667,0	4,5	671,5	669,9	-0,2	3γ 1 — 6,4
Гексильовый	888,2	8,0	896,2	905,8	+1,1	3γ 9 — 24,0
»	901,4	8,3	909,7	905,8	-0,4	3γ 3 — 10,8
Октиловый	1113,8	12,7	1126,5	1145,4	+1,7	3γ 15 — 37,2
»	1135,7	12,9	1148,7	1145,4	-0,3	3γ 5 — 15,2

При вычислении парахора методом групповых значений парахор группы $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}[\text{O}(\text{C})_3]$ был получен вычитанием из экспериментального значения [P] этилового эфира поправки на расширение трех групповых значений CH_3 и трех значений $(\text{C})\text{CH}_2(\text{O})$. Поправка на γ -углерод эфирных цепей принята равной 1,4. При взаимодействии трех цепей поправка на параллельность составляет $22 \times 3 = 6,6$ ед. на каждый углевод трех цепей за γ -положением, при взаимодействии двух цепей 2,2 ед.

Неописанные эфиры *o*-пропионовой кислоты были получены из этилового эфира (т. кип. $60^\circ/17$ мм) реакцией переэтерификации соответствующим спиртом в присутствии концентрированной фосфорной кислоты. Спирт брался в избытке на 30—40% против теоретического. Количество фосфорной кислоты (уд. вес 1,8) 0,5 мл на 0,1 мол. этилового эфира *o*-пропионовой кислоты. При нагревании отщеплялся этиловый спирт, который по мере образования отгонялся через дефлегматор Видмера. Нагревание продолжалось до прекращения выделения этилового спирта. Остаток в колбе разгонялся в вакууме. Константы полученных эфиров *o*-пропионовой кислоты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Эфир $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OR})_2$	Т. кип.	d_4^{20}	γ_{20}	n_D^{20}	S _{ввч} %	H _{ввч} %	S _{найд} %	H _{найд} %
Этиловый	$60^\circ/17$ мм	0,8876	23,32	1,39557	—	—	—	—
<i>n</i> -пропиловый	$92,5\text{—}93^\circ/14$ мм	0,8847	24,55	1,41227	66,01	12,01	65,78	11,99
<i>n</i> -бутиловый	$117\text{—}117,5^\circ/5$ мм	0,8749	25,67	1,42321	69,18	12,39	69,00	12,31
<i>n</i> -гексильовый	$172,5\text{—}173,5^\circ/4$ мм	0,8699	27,35	1,43500	73,19	12,87	72,81	12,70
<i>n</i> -октиловый	$207\text{—}208^\circ/2,5$ мм	0,8664	28,85	1,44295	75,64	13,17	75,39	12,98

Научно-исследовательский химический институт
им. А. М. Бутлерова при
Казанском государственном университете
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
11 XI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, ДАН, **60**, 799 (1948).
² Б. А. Арбузов и Л. М. Гужавина, ДАН, **61**, 63 (1948). ³ T. W. Gib-
ling, Journ. Chem. Soc., 299, part II (1941). ⁴ Ch. E. Clarkson and
T. Malkin, *ibid.*, 666 (1934). ⁵ H. Staudinger u. K. Rössler, Ber., **69**,
49 (1936).