

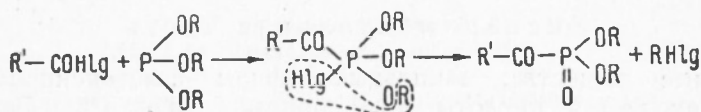
ГИЛЬМ КАМАЙ и Н. А. ЧАДАЕВА

**ДЕЙСТВИЕ ХЛОРИСТОГО АЦЕТИЛА И УКСУСНОГО АНГИДРИДА
НА АЛКИЛЬНЫЕ ЭФИРЫ α -МЕТОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ-
МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТЫ**

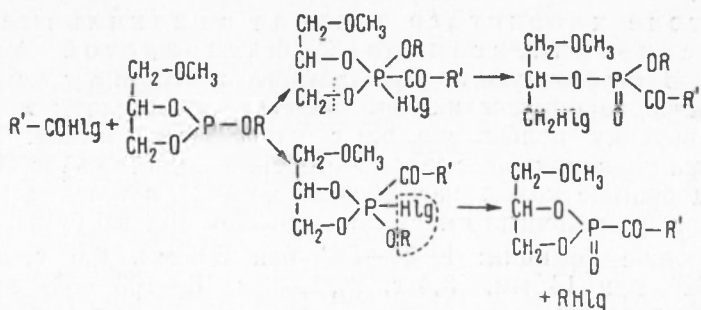
(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 25 XII 1953)

В литературе имеется значительное число работ (1), посвященных исследованию реакции взаимодействия галоидангидридов карбоновых кислот с простыми алкильными и смешанными циклическими эфирами фосфористой кислоты.

Установлено, что алкильные эфиры фосфористой кислоты с галоидацилами реагируют подобно галоидалкилам по общеизвестной схеме Арбузова:



Смешанные циклические эфиры фосфористой кислоты в аналогичных условиях вступают в реакцию двойко: с размыканием цикла или без размыкания:

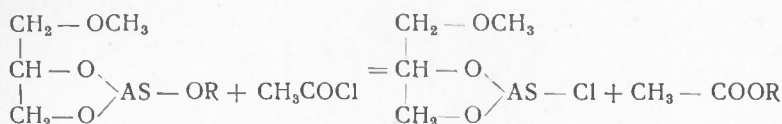


Недавно доказано (2), что при взаимодействии эфиров сурьмянистой кислоты с хлористым ацетиллом образуется алкоксидихлорстильбины по уравнению:



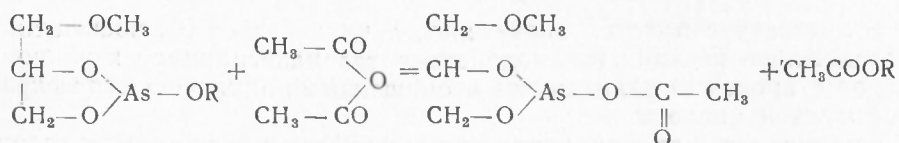
Данные о действии на алкильные и циклические эфиры мышьяковистой кислоты галоидацилов в литературе отсутствуют. Поэтому нам казалось не лишним интереса, хотя бы для сравнения с вышеуказанными реакциями, произвести изучение реакции взаимодействия некоторых эфиров α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с хлористым ацетиллом.

Проведенные нами опыты по взаимодействию *n*-бутилового, *n*-гексилового и *n*-гептилового эфиров α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с хлористым ацетилем показали, что между ними идет обменная реакция с выделением значительного количества тепла, образованием соответствующего ацетата и хлорангирида α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты по уравнению:



В связи с последней реакцией представляло интерес изучение реакции взаимодействия алкильных эфиров α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с уксусным ангидридом.

В результате поставленных опытов было выяснено, что алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты реагируют с уксусным ангидридом при нагревании с образованием соответствующих эфиров уксусной кислоты и моноацетильного производного α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты:



Полученный нами ацетат представляет собой маслянистую жидкость с запахом уксусной кислоты. Водой легко гидролизуется.

Экспериментальная часть

Исходные вещества, алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты нами описаны ранее (3). *n*-Гептиловый эфир α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты был синтезирован впервые аналогично другим. Т. кип. 156—158° при 12 мм; d_n^{20} 1,2137; n_D^{20} 1,4691; найдено MR_D 67,43; вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{As}$ MR_D 67,90.

Действие хлористого ацетила на алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. Опыт 1. В перегонную колбу Арбузова взято 18,8 г *n*-бутилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и через капельную воронку прибавлено 6,0 г хлористого ацетила. При этом температура реакционной смеси постепенно поднялась от 20 до 77°. Далее содержимое колбы нагревалось до 140° в течение 1 часа. На другой день реакционная смесь перегонялась под вакуумом. Получены следующие фракции: I—54—56° при 50 мм, 6,6 г, n_D^{20} 1,3949; II—56—102° при 14 мм, 3,4 г, n_D^{20} 1,4332; III—103—108° при 14 мм, 10,2 г, n_D^{20} 1,5265; IV—100—218° при 4 мм, 2,9 г, n_D^{20} 1,4620.

При вторичной перегонке из I фракции получено вещество с т. кип. 124—125° в количестве 5,1 г с n_D^{20} 1,3949 и d_4^{20} 0,901. По данным анализа, оно является *n*-бутиловым эфиром уксусной кислоты.

Из III фракции выделена фракция с т. кип. 102—103° при 10 мм, n_D^{20} 1,5329.

Найдено %: As 35,11; Cl 16,32
 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{AsCl}$. Вычислено %: As 34,94; Cl 16,54

По данным анализа на мышьяк и хлор, полученное вещество оказалось ранее изученным хлорангидридом α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты.

Опыт 2. 14,4 г *n*-гексилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты смешивалось с 4,5 г хлористого ацетила в условиях, аналогичных описанным выше. Температура смеси поднялась с 19 до 70°. После обычной разгонки из I фракции получен *n*-гексильный эфир уксусной кислоты с т. кип. 169—169,5° в количестве 5,0 г с n_D^{20} 1,4032.

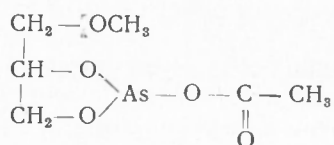
Из III фракции был выделен хлорангидрид α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с т. кип. 102—103° при 10 мм в количестве 8,1 г с n_D^{20} 1,5301.

Опыт 3. В реакцию взято 10,8 г *n*-гептилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и 2,9 г хлористого ацетила. Температура смеси поднялась с 19 до 79°. После соответствующей обработки содержимого колбы были выделены: *n*-гептильный эфир уксусной кислоты с т. кип. 191—192°, d_4^{20} 0,8887 и n_D^{20} 1,4101 и хлорангидрид α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты с т. кип. 110—112° при 14 мм, n_D^{20} 1,5218.

Действие уксусного ангидрида на алкильные эфиры α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты. Опыт 1. В перегонную колбу взято 13,4 г этилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и туда же прилито 6,2 г свежеперегнанного уксусного ангидрида. Температура смеси понизилась с 23 до 21°. Содержимое колбы нагревалось на масляной бане до температуры кипения ангидрида в течение 3 час., причем отгонялось 2,6 г вещества с т. кип. 76—77° и n_D^{20} 1,3742, что соответствует этилацетату. Далее при вакуум-перегонке была выделена фракция с т. кип. 131—132° при 12 мм в количестве 7,1 г.

Найдено %: As 31,61; 31,57
 $C_6H_{11}O_5As$. Вычислено %: As 31,46

По данным анализа на мышьяк вещество имеет следующий состав:

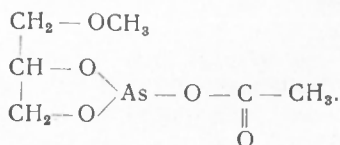


Выделенный сложный эфир представляет собой прозрачную маслянистую жидкость с d_4^{20} 1,5056 и n_D^{20} 1,4837. На влажном воздухе гидролизуется с образованием белого мышьяка.

Опыт 2. В реакцию было взято 14,0 *n*-гексилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и 5,6 г уксусного ангидрида. После обычной перегонки выделен *n*-гексильный эфир уксусной кислоты с т. кип. 169—170° и n_D^{20} 1,4031 в количестве 6,1 г. Путем фракционной перегонки получена фракция с т. кип. 129—131° при 11 мм с n_D^{20} 1,4839 в количестве 11 г.

Опыт 3. При взаимодействии 7 г *n*-гептилового эфира α -метоксипропиленгликольмышьяковистой кислоты и 2,5 г уксусного ангидрида нами были выделены: *n*-гептильный эфир уксусной кислоты с т. кип. 191—192° и n_D^{20} 1,4096 и вещество с т. кип. 131—132° при 12 мм и n_D^{20} 1,4840.

Омыление эфира состава



5 г сложного эфира смешивалось с 50 мл воды. Далее смесь нагревалась в течение часа и оставлялась на ночь. Белый осадок был отфильтрован, промыт водой, сушился до постоянного веса и анализировался.

Найдено %: As 73,54
As₂O₃. Вычислено %: As 73,73

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
22 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. М. Кабачник, П. П. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 364 (1945).
А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, там же, 208 (1948); А. Е. Арбузов, М. М. Азановская, там же, 473 (1949); А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, там же, 179 (1952). ² Б. А. Арбузов; О. Д. Самойлова, там же, 717 (1951). ³ Гильм Камай, Н. А. Чадаева, там же, 908 (1952); ДАН, 81, 837 (1951).