

Ф. Г. ПОНОМАРЕВ

ИЗОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭФИРООКИСЕЙ

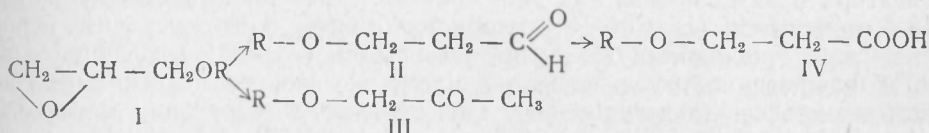
(Представлено академиком И. Н. Назаровым 26 IV 1954)

В ранее опубликованных работах ⁽¹⁾ было показано, что эфиры глицида типа $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2\text{OAlK}$ присоединяют амиды кислот,



аммиак и диэтиламин с образованием соответствующих азотистых производных пропандиола.

Несомненный интерес представляет также изучение не описанной в литературе реакции изомеризации указанных выше эфиров глицида. Опыты показали, что под влиянием окиси алюминия и хлористого цинка эфирокси (I) изомеризуются по общей схеме для однозамещенных производных окиси этилена ^(2,3) главным образом в альдегиды (II) и в незначительной части в кетоны (III):



Изомеризация эфирокси (I) под влиянием окиси алюминия. Опыты проводились при 300° в стеклянной трубке с внутренним диаметром 13 мм, катализатора бралось 60% от веса эфирокси (I), полученной, как описано ранее ⁽⁴⁾. Трубка соединялась с капельной воронкой, а к ее выходному концу подключался холодильник с приемником. Для каждого опыта бралось 30 г эфирокси (I), которая подавалась в нагретую электропечь трубку по каплям со скоростью 10 г в 40—45 мин. После проведения 10 г вещества производилась замена катализатора из-за его отравления. Продукты реакции разгонялись из колбы с елочным дефлегматором.

Таким путем в результате изомеризации были получены из четырех исследованных эфирокси (I) изомерные им эфиральдегиды (II). Наряду с последними во всех случаях возвращалось обратно от 20 до 40% неизмененных окисей (I). В других аналогичных опытах при 250 и 200° возврат эфирокси (IR = CH₃) достигал, соответственно, 60 и 80%. Отмечено также, что пропускание паров эфира глицида (IR = C₂H₅) над катализатором в течение 15 мин. вместо 40—45 мин. реакции не улучшает.

Эфиральдегиды (II) — бесцветные или слабо окрашенные подвижные жидкости со специфическим резким запахом, хорошо растворимые в спирте, эфире, трудно в воде. С фуксиносернистой кислотой дают положительную реакцию. С аммиачным раствором окиси серебра образуют серебряное зеркало. Строение полученных продуктов изомеризации (II) было доказано их окислением при помощи 1% раствора перманганата

калия до соответствующих кислот (IV). Последние идентифицировались в виде серебряных солей.

Константы полученных эфиральдегидов (II) и аналитические данные для серебряных солей соответствующих им кислот (IV) даны в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	Т. кип. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MRD		Ag. %	
				найд.	выч.	найд.	выч.*
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}_2$. . .	65—67	0,9297	1,4010	22,96	22,32	51,98	51,13
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}_2$. . .	75—76	0,8711	1,3920	27,89	26,95	47,52	47,95
$n\text{—C}_3\text{H}_7\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}_2$. . .	78—80	0,8413	1,3942	33,07	31,56	45,90	45,14
$\text{C}_4\text{H}_9\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CONH}_2$. . .	92—95	0,8227	1,4050	38,76	36,18	42,85	42,64

* Для $\text{R—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOAg}$.

Полученные вещества (II) содержат примеси изомерных кетонов (III), наличие которых подтверждено реакцией с нитропруссидом натрия.

Изомеризация эфирокисей (I) под влиянием хлористого цинка. Изомеризация тех же четырех эфиров глицида (I) с хлористым цинком, в отличие от опытов с окисью алюминия, проводилась в жидкой фазе. В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещалась эфирокись (I) и плавленный хлористый цинк. Затем реакционная смесь перемешивалась в течение 4 час. при температуре бани 125°. После продукты реакции сливались с катализатора и разделялись, как уже описано. Для каждого опыта бралось 10 г эфирокиси (I) и 5—10% хлористого цинка. В этих условиях основная масса эфирокисей (I) полимеризовалась (75—83%), и лишь около 20% их превращались в вещества с теми же свойствами, что у описанных выше эфиральдегидов (II). Так, продукт изомеризации метилового эфира глицида кипел при 67—72°, этилового при 75—80°, изопропилового при 78—81°, *n*-бутилового при 94—98°. Все они — подвижные жидкости с резким запахом, хорошо растворимые в спирте, эфире, трудно в воде. Дают характерные реакции на карбонильную группу с фуксинсернистой кислотой, с аммиачным раствором окиси серебра и с нитропруссидом натрия.

Отдельные опыты показали, что нагревание эфирокисей ($\text{IR} = \text{C}_2\text{H}_5$) с 5% ZnCl_2 в течение 4 час. при 98° или многодневное стояние реакционной смеси при комнатной температуре сопровождаются только полимеризацией эфиров глицида (I).

Таким образом, хлористый цинк, в отличие от окиси алюминия, вызывает главным образом полимеризацию окисей (I).

Воронежский
государственный университет

Поступило
20 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Г. Пономарев, С. Ф. Попов, ЖОХ, 20, 2064 (1950); Ф. Г. Пономарев, ЖОХ, 22, 128 (1952); ДАН, 87, 609 (1952); ЖОХ, 23, 656 (1953); ЖОХ, 23, 1046 (1953); Ф. Г. Пономарев, В. Г. Полосухина, ЖОХ, 23, 1638 (1953). ² К. А. Красуский, Исследование изомерных превращений, совершающихся при участии органических окисей, СПб, 1904; Н. А. Прилежаев, ЖРХО, 42, 1387 (1910). ³ В. Леонтович, Бер., 36, 2016 (1903); М. С. Малиновский, Уч. зап. Горьковск. гос. унив., 15, 94 (1949); Усп. хим., 19, 597 (1950). ⁴ Г. Ф. Пономарев, ЖОХ, 22, 929 (1952).