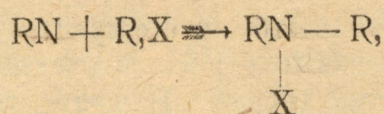


О действии третичных аминов на галоидо-замещенные сложные эфиры

(Из лаборатории Органической Химии Сибирского Химико-Технологического Института)

Целью настоящего исследования было выяснение механизма реакции между галоидозамещенными сложными эфирами и третичными аминами. Галоидосодержащие органические соединения вообще способны присоединяться к третичным аминам по схеме



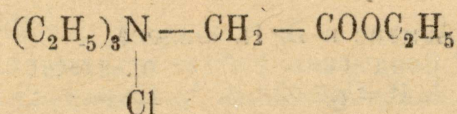
образуя четырехзамещенные аммониевые соли.

Мною были исследованы на способность присоединения к третичным аминам пиридину и хинолину следующие галоидозамещенные сложные эфиры одноосновных и двуосновных кислот:

- Метилловый эфир α — бромпропионовою кислоты.
- Этиловый эфир α — бромпропионовою кислоты.
- Пропиловый эфир α — бромпропионовою кислоты.
- Этиловый эфир α — бром-масляной кислоты.
- Метилловый эфир α — бром-изомасляной кислоты.
- Этиловый эфир α — бром-изомасляной кислоты.
- Этиловый эфир α — бромизовалериановой кислоты.
- Этиловый эфир α — хлор-малоновою кислоты.
- Этиловый эфир α — бром-малоновою кислоты.
- Этиловый эфир метил-хлор-малоновою кислоты.
- Этиловый эфир метил-бром-малоновою кислоты.

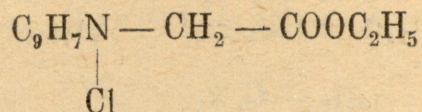
Литературу по этому вопросу можно указать следующую:

А. W. Hofmann ¹⁾ получил при нагревании триэтиламина и этилового эфира хлоруксусной кислоты в запаянной трубке в течение нескольких часов до 100° продукт присоединения



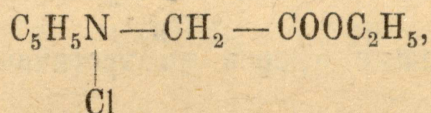
¹⁾ Jahresb. d. Chem. 1862, 333

О. Rhoussopoulos¹⁾ получил



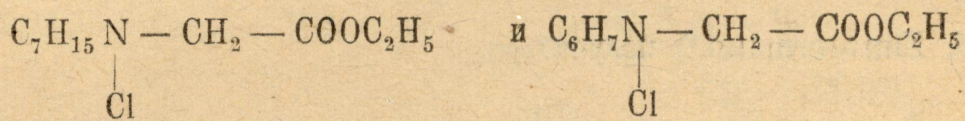
действием этилового эфира хлоруксусной кислоты на хиолин при обыкновенной температуре.

М. Krüger²⁾ получил действием пиридина на хлоруксусный эфир при обыкновенной температуре кристаллическое соединение

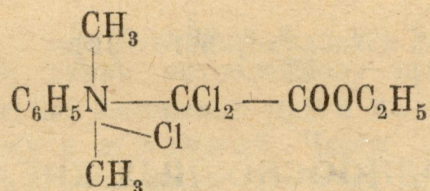


которое при нагревании до 110-115° сначала плавится в желто-красную жидкость, а затем разлагается с выделением газов и черной окраски; продукты разложения им не исследовались.

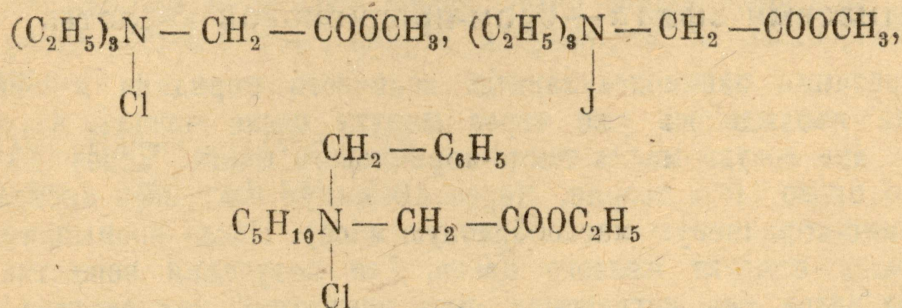
Им же получены при действии этил-пиперидина и β-пиколина на хлоруксусный эфир, без нагревания, следующие соли:



Н. Silberstein³⁾ нагревал в бензольном растворе трихлоруксусный эфир и диметиланилин, при прибавлении лигроина он заметил выделение масла, которое по его предположению есть:



Е. Wedekind⁴⁾ получил следующие соли:

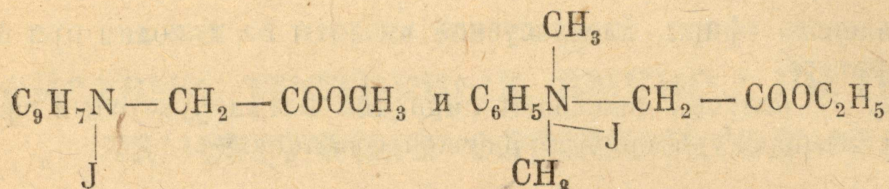
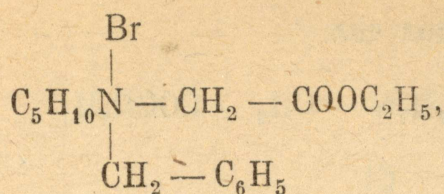


¹⁾ Ber. 15, 2006.

²⁾ Journ. f. pract. Chem [2] 43. 274, 369, 372.

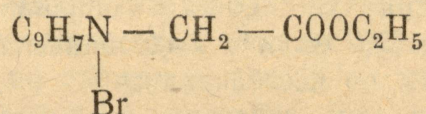
³⁾ Ber. 17, 2660.

⁴⁾ Ann. Chem. 318, 104.



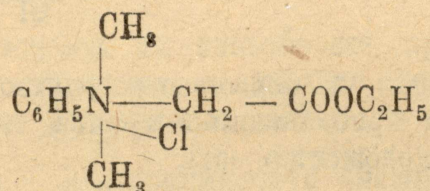
действием соответствующих эфиров на третичные амины при комнатной температуре.

Н. Jhlder ¹⁾ получил



действием хинолина на бромуксусный эфир при комнатной температуре.

I. Zimmermann ²⁾ получил



нагреванием диметиланилина и хлоруксусного эфира в запаянной трубке до 100° в течение 4 часов.

ЭФИРЫ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ

ОПЫТЫ С ПИРИДИНОМ

Метилловый эфир α — бром-пропионовой кислоты.

При нагревании эквимолекулярных количеств пиридина и эфира на водяной бане наблюдалось уже через минуту после начала нагревания выделение на дне сосуда масла темно-коричневого цвета. Через 15 минут масла выпало около 50% теории. Через 40 минут вся смесь превратилась в густую, темно-коричневую маслообразную массу. После промывания газом получился продукт желтого цвета. Для получения вещества более чистого, опыт велся без нагревания, при комнатной температуре. Через 6 часов появились бесцветные кристаллы в виде игл. Они отделялись от

¹⁾ Arch. d. Pharm. 240, 517.

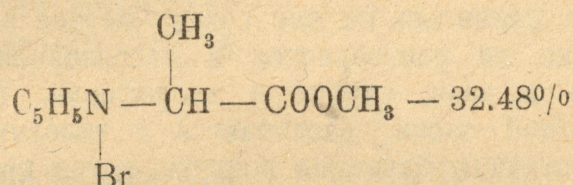
²⁾ Ber. 12, 2206

реакционной смеси, промывались газOLIном и сушились в эксикаторе над серной кислотой. Кристаллический продукт гигроскопичен, легко растворим в воде, спирте, хлороформе; не растворяется в петролейном эфире и газOLIне.

Анализ: Навеска — 0.2111 гр.

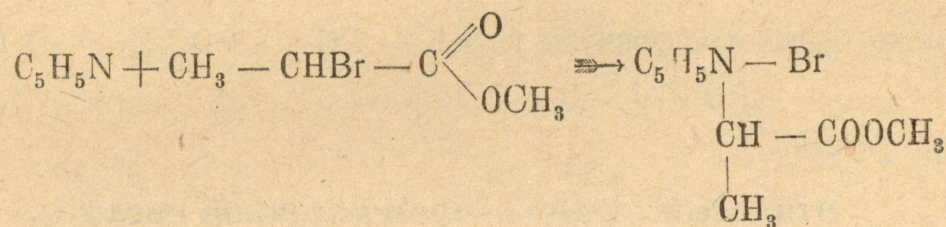
Получено Ag Br — 0.1600 гр.

Вычислено брома для формулы



Найдено — 32.21%.

Анализ указывает, что полученное вещество есть продукт присоединения эфира к пиридину, т.-е. реакция протекает по уравнению:

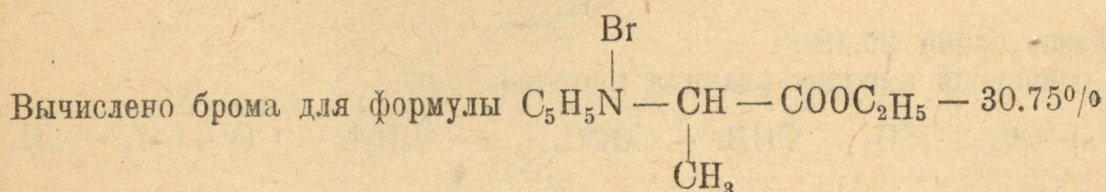


Этиловый эфир α -бромпропионовой кислоты.

При прибавлении 18.2 гр. эфира к 9 гр. пиридина (количества эквивалентные) в присутствии петролейного эфира при комнатной температуре происходит тотчас изменение цвета жидкости. Она начинает принимать желтую окраску и загустевать. Через 2 часа появляется на дне сосуда густое масло желтого цвета. Продукт реакции отделяется от реакционной смеси, растирается пестиком с газOLIном и помещается в эксикатор над серной кислотой. После двухдневного стояния в эксикаторе вещество превращается в твердую массу, легко расплывающуюся на воздухе. Масло растворяется в воде, спирте, хлороформе, не растворяется в эфире и газOLIне.

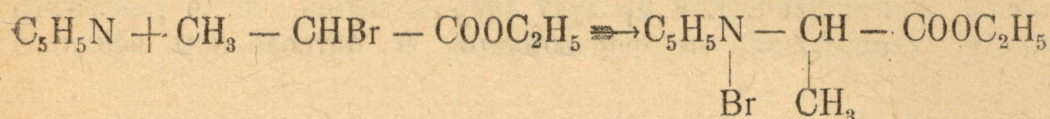
Анализ: Навеска — 0.2400 гр.

Получено AgBr — 0.1717 гр.



Найдено 30.45%.

Анализ указывает, что реакция протекает по уравнению:

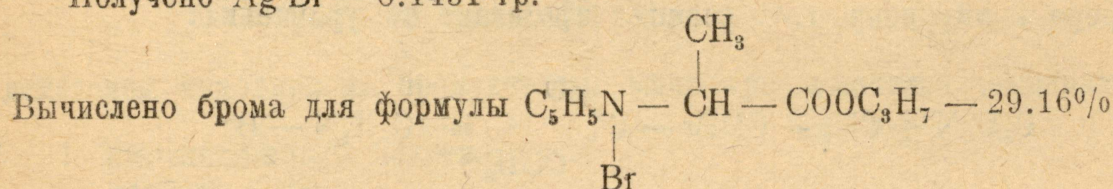


Пропиловый эфир α — бромпропионовой кислоты.

Для опыта взяты эквимолекулярные количества пиридина и эфира. Реакция велась в присутствии петролейного эфира при комнатной температуре. Через два часа появилось на дне сосуда желтое масло. Оно легко расплывается на воздухе, не растворяется в петролейном эфире и газолине, легко растворимо в воде, спирте и хлороформе. Продукт реакции отделяется от реакционной смеси, растирается с газолитом, следы газолитина удаляются посредством продувания воздуха, затем помещается в эксикатор над серной кислотой. При стоянии в эксикаторе вещество превращается в кристаллическую массу желтого цвета.

Анализ: Навеска — 0.2107 гр.

Получено AgBr — 0.1431 гр.



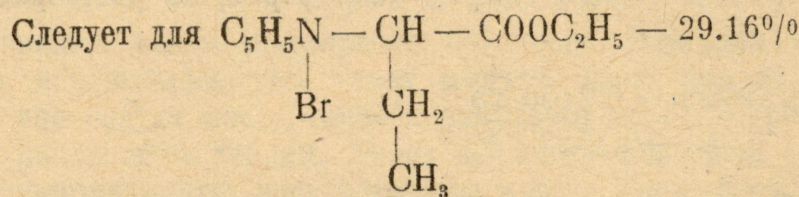
найдено 28.90%.

Этиловый эфир α — броммасляной кислоты.

При прибавлении 19,6 гр. к 8,5 гр. пиридина (количества эквимолекулярные) происходит окрашивание реакционной смеси в слабо-желтый цвет. Реакцию ведут в колбе, соединенной с вертикальной трубкой, при нагревании в термостате до 80° в течение 5 часов. Через 40 минут на дне колбы появилось масло красного цвета около 60% теории, через 3 часа 70%, через 4 часа 82%. При ведении реакции в присутствии петролейного эфира при комнатной температуре выпадает светлое масло. Оно отделяется от жидкости, промывается петролейным эфиром, растирается с газолитом и помещается в эксикатор над серной кислотой.

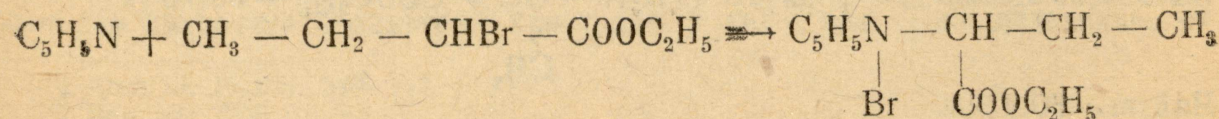
Анализ: Навеска 0.2231 гр.

Получено AgBr — 0.1531 гр.



Найдено брома 29.18%.

На основании анализа реакция протекает так:

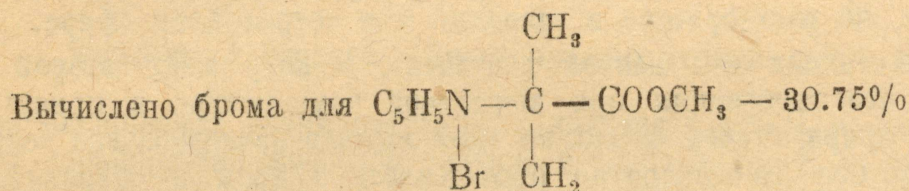


Метилвый эфир α — бром-изомасляной кислоты.

Реакция ведется в колбе, соединенной с вертикальной трубкой, при нагревании в термостате до 80° в течение 10 часов. Через 30 минут на дне колбы выпали капельки желтого масла. При ведении реакции в течение 94 часов при комнатной температуре выпало масла около 3% теории. Масло отделяется от смеси, промывается и растирается посредством газаolina и сушится в эксикаторе над серной кислотой.

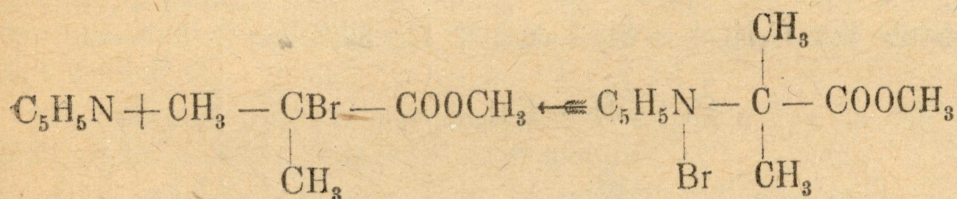
Анализ: Навеска 0.2133 гр.

Получено AgBr — 0.1533 гр.



Найдено — 30.56%

Следовательно реакция протекает по уравнению:



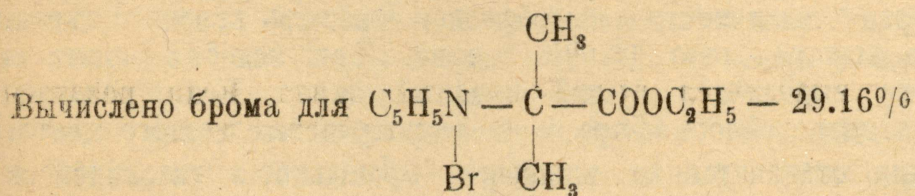
Этиловый эфир α — бром-изомасляной кислоты.

При смешивании эквимолекулярных количеств реагирующих веществ в колбе, соединенной с вертикальной трубкой, наступает изменение цвета жидкости.

При нагревании колбы в термостате до 80° в течение 40 минут выпало масло желто-красного цвета около 10% теории. Через 11 часов выдилось около 19%. При ведении реакции при комнатной температуре в течение 94 часов выпало около 2% светло-желтого масла. Оно отделяется от реакционной смеси, промывается газолитом, растирается с этиловым эфиром и помещается в эксикатор над серной кислотой. Продукт реакции гигроскопичен, нерастворим в эфире, газолитине, растворяется в воде, спирте и хлороформе.

Анализ: Навеска 0.2053 гр.

Получено 0.1396 гр. AgBr.



Найдено 28.93%

Этиловый эфир α — бром-изовалериановой кислоты.

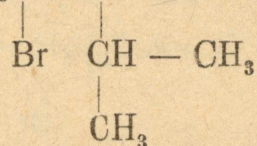
В колбу, соединенную с вертикальной трубкой, вводится 4.5 гр. пиридина (избыток 0.5 гр.) и 10.5 гр. эфира (количества эквимолекулярные. При смешивании жидкость приобретает желтый оттенок. Затем колбу помещают в термостат и нагревают до 80° в течение 15 часов. Через 40 минут на дне и стенках колбы выпали капли сиропообразного вещества желтого цвета. Через 4 часа выпало около 15%, через $13\frac{1}{2}$ часов — 17.1%. Продукт реакции отделяется от смеси, промывается и растирается с газOLIном и помещается в шкаф над серной кислотой.

Полученное вещество гигроскопично, легко растворяется в воде, спирте и хлороформе, не растворяется в газOLIне и в петролейном эфире.

Анализ на галоид дал плохой результат, в виду этого второй опыт производился без нагревания при комнатной температуре в присутствии петролейного эфира. Через несколько дней выпало маслообразное вещество желтого цвета. Оно неоднократно промывалось эфиром и сохранялось в эксикаторе над серной кислотой.

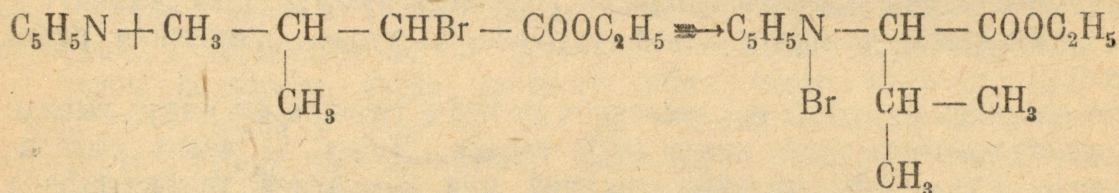
Анализ: Навеска 0.2395 гр. Получено 0.1563 гр. AgBr.

Вычислено брома для $C_5H_5N - CH - COOC_2H_5$ 27.75%



Найдено 27.76%.

Итак, анализ указывает, что реакция протекает по уравнению:



ОПЫТЫ С ХИНОЛИНОМ.

Метилловый эфир α — бром-пропионовой кислоты.

При прибавлении 16 гр. хинолина к 20.7 гр. эфира (моль на моль) происходит почти моментально при обыкновенной температуре окрашивание реакционной смеси в розовый, через 30 минут в желто-красный цвет. Через некоторое время выделяется маслообразное вещество красного цвета. Через месяц масла выпало около 13.6% теории. При ведении опыта в запаянной пробирке выделяется густой красный сироп. Если реакцию вести в присутствии петролейного эфира — масло получается желтого цвета.

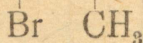
Продукт реакции отделяется от жидкости, промывается газOLIном и сушится в эксикаторе над серной кислотой. При стоянии в эксикаторе в

течение двух месяцев масло не закристаллизовалось. Масло легко расплывается на воздухе, растворяется в воде, спирте и хлороформе, не растворяется в газолине.

Анализ:

Навеска 0.1802 гр. получено 0.1135 AgBr

Вычислено брома для $C_9H_7N - \underset{\substack{| \\ Br}}{CH} - COOCH_3 - 27.00\%$



Найдено 26.79%.

Этиловый эфир α — бром-пропионовой кислоты.

При смешивании эквимолекулярных количеств эфира и хинолина происходит окрашивание жидкости сначала в слабо-розовый, а затем в красный цвет. Реакция ведется в колбе, соединенной с вертикальной трубкой, при нагревании в термостате при 80° в течение часа.

Через 15 минут жидкость приобрела темно-красный цвет. Через 45 минут выпало красное масло, оно отделяется от остальной жидкости, промывается и растирается с газолитом и сушится в эксикаторе над серной кислотой.

Полученный продукт гигроскопичен, нерастворим в эфире и газолитом, растворим в воде, спирте и хлороформе.

При ведении реакции при обыкновенной температуре в присутствии петролейного эфира получилось масло, окрашенное в желтый цвет. При месячном стоянии вещества выпало 12.5% теории.

Анализ:

Навеска 0.2101 гр. Получено—0.1264 гр. AgBr.

Вычислено брома для $C_9H_7N - \underset{\substack{| \\ Br}}{CH} - COOC_2H_5 - 25.79\%$



Найдено—25.54%.

Пропиловый эфир α — бром-пропионовой кислоты.

Если смешать эфир и хинолин в эквимолекулярных отношениях при комнатной температуре, то происходит окрашивание жидкости сначала в розовый, затем в буро-красный цвет. При месячном стоянии в эксикаторе над серной кислотой образовалась корка крепких, больших кристаллов, которые очень прочно прилипли к стенкам колбы. Корка кристаллов отделяется от маточного раствора, промывается петролейным эфиром, ацетоном, затем опять петролейным эфиром. Продукт реакции измельчается в тонкий желтый порошок, промывается газолитом, отжимается на глиняной

тарелке и сушится в эксикаторе над серной кислотой. Вещество легко растворяется в воде, спирте и хлороформе, не растворяется в этиловом эфире и газолине.

Анализ: Навеска 0.2108 гр.

Получено—0.1221 гр. AgBr.

Вычислено брома для формулы
$$\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{C}_9\text{H}_7\text{N} - \text{COOC}_3\text{H}_7 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} - 24.67\%.$$

Найдено—24.62%.

Этиловый эфир α — бром-масляной кислоты.

Если нагревать эфир с хинолином в эквимолекулярных количествах в колбочке, соединенной с вертикальной трубкой, в термостате при 80° в течение 35 часов, то сначала смесь окрашивается в красный цвет, затем выпадает темно-красное масло.

При ведении опыта при обыкновенной температуре в течение 22 часов выпало масла около 11% теории. Масло обрабатывается газолитом; при стоянии в эксикаторе над серной кислотой вещество закристаллизовалось.

Продукт реакции легко растворим в воде, спирте и хлороформе, нерастворим в этиловом эфире и газолитине.

Анализ: Навеска 0.2143 гр.

Получено 0.1231 гр. AgBr.

Вычислено брома для формулы
$$\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_7\text{N} - \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} 24.67\%.$$

Найдено 24.45%.

Метилловый эфир α — бром-изомасляной кислоты.

Если вести реакцию при обыкновенной температуре, то происходит сначала окрашивание реакционной смеси в буро-красный цвет, а затем выделение маслообразного вещества красного цвета. В течение 14 дней выпало масла около 2% теории. Оно отделяется от жидкости и промывается петролейным эфиром. При стоянии в эксикаторе над серной

кислотой в течение трех недель вещество не закристаллизовалось. Продукт реакции легко растворяется в воде, спирте и хлороформе; не растворяется в газолине и эфире.

Анализ: Навеска 0.2367 гр.

Получено 0.1417 гр. AgBr.

Вычислено брома для $C_9H_7N \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ Br \quad CH_3 \end{array} COOCH_3$ 25.79%.

Найдено 25.47%.

Этиловый эфир α — бром-изомасляной кислоты.

Для опыта было взято 15.1 гр. эфира и 11,5 гр. хинолина. Реакционная смесь, помещенная в колбу с вертикальной трубкой, нагревалась в термостате при 80°. В течение 10 часов на дне колбы выпал слой сиропообразного вещества красного цвета, около 24% теории. При ведении реакции при комнатной температуре в течение 20 дней выпало масло желто-красного цвета около 2% теории. Оно отделяется от жидкости, промывается газолитом и сушится в эксикаторе над серной кислотой. При стоянии в эксикаторе в течение 2 месяцев масло не закристаллизовалось. Полученное вещество гигроскопично, легко растворяется в эфире и газолитине.

Анализ: навеска 0.1474 гр.

Получено 0.0846 гр. AgBr.

Вычислено брома для формулы $C_9H_7N \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ Br \quad CH_3 \end{array} COOC_2H_5$ — 24.67%

Найдено — 24.42%.

Этиловый эфир α — бром-изовалериановой кислоты.

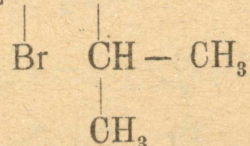
При прибавлении эфира к хинолину (количества эквимолекулярные) реакционная смесь окрашивается в розовый цвет. Если нагревать смесь в термостате до 80°, то через 30 минут жидкость приобретает темно-красный цвет. Через 9 часов на дне колбы выпадает красное масло около 2.5% теории. При ведении реакции при комнатной температуре жидкость окрашивается в буро-красный цвет. При месячном стоянии в эксикаторе над серной кислотой выпало вещество желто-красного цвета. Оно отделяется от жидкости, промывается и растирается с газолитом. При стоянии в шкафу

над серной кислотой в течение месяца масло не закристаллизовалось. Полученное соединение легко расплывается на воздухе, растворяется в воде, спирте и хлороформе, не растворяется в эфире и газолине.

Анализ: Навеска 0.1997 гр.

Получено 0.1094 гр. AgBr.

Вычислено брома для формулы: $C_9H_7N - CH - COOC_2H_5 - 23.64\%$



Найдено 23.28%.

ЭФИРЫ ДВУОСНОВНЫХ КИСЛОТ.

ОПЫТЫ С ПИРИДИНОМ.

Этиловый эфир — хлормалоновой кислоты.

При смешивании эквимолекулярных количеств пиридина с этиловым эфиром хлормалоновой кислоты при комнатной температуре в присутствии петролейного эфира жидкость окрашивается в желтый цвет. Через 24 часа выпало светло-желтое масло; оно отделяется от реакционной смеси, промывается петролейным эфиром, растирается с газолитом и сушится в шкафу над серной кислотой. Продукт реакции гигроскопичен, легко растворяется в воде, спирте и ацетоне; не растворим в эфире и газолитине. При действии спиртового раствора хлорной платины на полученное вещество, последнее сначала растворяется, а затем наступает выделение кристаллического осадка желтого цвета. Осадок отфильтровывается, промывается холодной водой и перекристаллизовывается из горячего алкоголя. При перекристаллизации выпадают желтые игольчатые кристаллы, плохо растворимые в воде и эфире, довольно легко в горячем, разбавленном алкоголе.

Анализы:

I. Навеска 0.2470 гр. После прокаливания получено Pt — 0.0535 гр.

II. Навеска 0.0924 гр. После прокаливания получено Pt — 0.0193 гр.

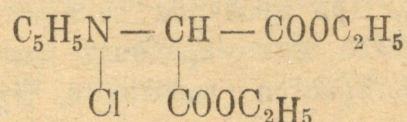
Вычислено Pt для соединения $\left[C_5H_5N \begin{array}{l} \diagup Cl \\ - CH (COOC_2H_5)_2 \end{array} \right]_2 Pt Cl_4 - 22.04\%$

Найдено:

I — 21.65%.

II — 21.96%.

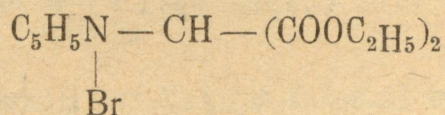
Анализы указывают, что полученный продукт есть:



Этиловый эфир — бром-малоновой кислоты.

Если смешать пиридин и бром-малоновый эфир в эквимолекулярных количествах при обыкновенной температуре, то тотчас происходит изменение цвета смеси. Вначале совершенно неокрашенная жидкость приобретает желтый оттенок, через час окрашивается в красный цвет, через два часа на дне колбы образуется густой сиропообразный слой красного цвета. По истечении 12 часов почти вся жидкость превращается в густое темно-красное масло. Выход около 90% теории. Вещество промывается газOLIном и сушится в эксикаторе над серной кислотой.

Анализ дал содержание брома 23.16%, в то время как для формулы



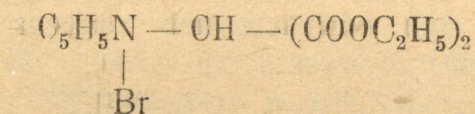
брома вычислено 25.13%. Для получения лучшего результата реакция велась в присутствии петролейного эфира. Выпадает густое желтое масло. Оно неоднократно промывается эфиром, растирается с газOLIном и сушится в эксикаторе над серной кислотой.

Анализ: Навеска 0.2867 гр. Получено 0.1675 гр. AgBr.

Вычислено брома по вышеуказанной формуле 25.13%

Найдено — 24.87%

Данные анализов соответствуют формуле:



Продукт чрезвычайно гигроскопичен, легко растворяется в воде, спирте, ацетоне, не растворяется в газOLIне и эфире.

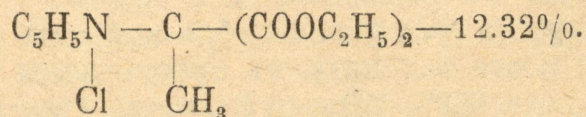
Этиловый эфир метил-хлор-малоновой кислоты.

При прибавлении 5.6 гр. пиридина к 15 гр. эфира (количества эквимолекулярные) реакционная смесь окрашивается сначала в желтый, затем в желто-красный цвет. При пятидневном стоянии при обыкновенной температуре выпало на дне колбы светло-красное масло около 2—3% теории. При месячном стоянии в эксикаторе, над серной кислотой, образовались кристаллы и выделилось масло около 22%. Если реакцию вести в отсутствии влаги воздуха, т. е. в запаянной пробирке при комнатной температуре, то также выпадает масло и кристаллы. Посредством петролейного эфира кристаллы и масло отделялись от непрореагировавшей смеси. Кристаллы очищались при помощи ацетона, в котором масло легче растворяется. По удалении ацетона масло промывалось петролейным эфиром и сохранялось в эксикаторе над серной кислотой. После очистки вещество получилось

желтого цвета. Оно легко расплывается на воздухе, хорошо растворяется в воде, ацетоне, и спирте, не растворяется в эфире и лигроине.

Анализ масла: Навеска 0.2126 гр. получено 0.1065 гр.

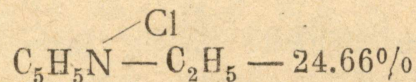
Найдено хлора 12,37% следует для



Кристаллы, очищенные от масла, промывались газOLIном и сушились в шкафу над серной кислотой. Кристаллическое вещество гигроскопично, легко растворяется в воде, спирте, трудно—в ацетоне, не растворяется в эфире и газOLIне

Анализ кристаллов: Навеска 0.2142 гр. Получено 0.2148 AgCl

Вычислено хлора для



Найдено 24.78%.

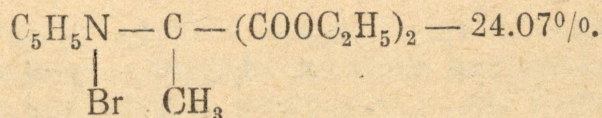
Хлористый этилпиридиний очевидно является продуктом побочной реакции.

Этиловый эфир—метил-бром-малоновой кислоты.

При нагревании эквимолекулярных количеств пиридина и эфира в термостате до 30° в течение 2 часов выделилось маслообразное вещество коричневого цвета. При обыкновенной температуре после трехдневного стояния выпало небольшое количество желтого масла. Выпавший продукт гигроскопичен, легко растворим в воде, спирте и ацетоне, нерастворим в этиловом эфире и газOLIне. Масло отделялось от реакционной смеси, промывалось петролейным эфиром, растиралось с газOLIном и сушилось в шкафу над серной кислотой.

Анализ: Навеска 0.3160 гр. Получено 0.1770 гр. AgBr.

Вычислено брома для формулы



Найдено—23.82%.

ОПЫТЫ С ХИНОЛИНОМ.

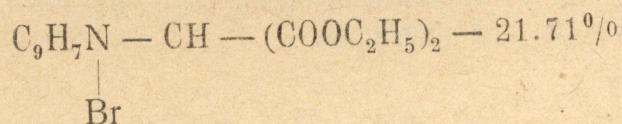
Этиловый эфир—хлор-малоновой кислоты.

При взаимодействии хлормалонового эфира с хинолином также очевидно образуется продукт присоединения, который однако тотчас разлагается, поэтому выделить его не удалось.

Этиловый эфир—бром-малоновой кислоты.

При смешивании эквимолекулярных количеств броммалонового эфира и хинолина при обыкновенной температуре смесь через 2-3 минуты окрашивается в розовый, через 5-10 минут в красный цвет. На пятый день смесь загустевает и принимает вид сиропа, на 8 день смесь превращается в густое масло. Оно отделяется и промывается от реакционной смеси при помощи петролейного эфира. Масло легко расплывается на воздухе, растворяется в воде, спирте и ацетоне, не растворяется в петролейном эфире и газолине. Сохраняется в шкафу над серной кислотой.

Анализ: Навеска 0.2088 гр.
Получено 0.1034 гр. AgBr.
Вычислено брома для формулы



Найдено—21.07%

При ведении реакции в запаянной колбе, в отсутствии влаги воздуха, при обыкновенной температуре в течение 10 дней было замечено окрашивание жидкости в красный цвет и появление на 6 день красного масла. При вскрытии колбы обнаружено выделение небольшого количества угольной кислоты.

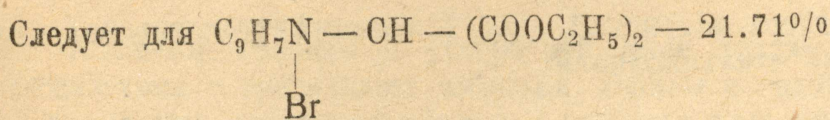
Продукт реакции отделяется от жидкости, промывается эфиром и растирается с газолитом. После очистки и стояния в эксикаторе масло перешло в твердое вещество светло-красного цвета.

Анализ: навеска 0.2243 гр.
Получено 0.1120 гр. AgBr.
Вычислено брома для вышеуказанной формулы 21.71%.
Найдено—21.22%,

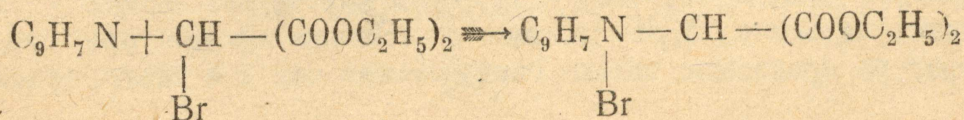
Лучший результат достигается при ведении реакции в присутствии петролейного эфира при обыкновенной температуре.

Выпадает густое желтое масло, которое при стоянии в эксикаторе превращается в твердую массу.

Анализ: Навеска 0.2092 гр.
Получено 0.1053 гр. AgBr.
Найдено брома 21.36%.



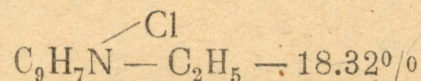
Анализ указывает что реакция протекает по уравнению:



Этиловый эфир метил-хлор-малоновой кислоты.

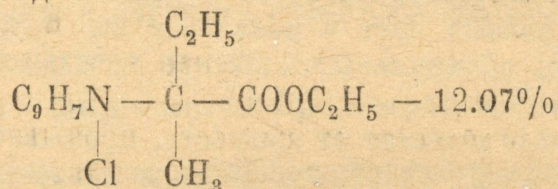
Реакция взаимодействия метилхлормалонового эфира с хинолином протекает чрезвычайно медленно. При долгом стоянии в эксикаторе незаметно никаких следов реакции. При нагревании в термостате до 40° в течение 2 часов смесь окрашивается в желтый, через 60 часов в красный цвет. Через 80 часов жидкость загустевает. Через 105 часов при прибавлении петролейного эфира выпало на дне колбы темное масло. Через 125 часов выпали кристаллы в виде игол желтого цвета, около 6,6% теории. Масло и кристаллы отделяются от смеси и промываются газOLIном. Кристаллы выделяются посредством ацетона. Кристаллический продукт слабо желтого цвета, легко растворяется в воде, спирте, трудно в ацетоне и нерастворим в эфире и газOLIне. Он легко расплывается на воздухе, поэтому сохраняется в эксикаторе над серной кислотой.

Анализ кристаллов: Навеска 0.2293 гр. получено 0.1730 гр. AgCl.
Вычислено хлора для формулы



Найдено — 18.62%.

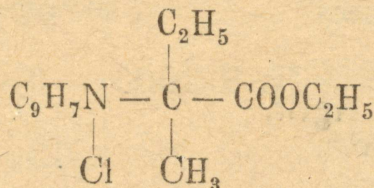
Анализ масла: навеска 0.1575 гр. получено 0.0824 гр. AgCl.
Вычислено хлора для



Найдено — 11.30%.

Данные анализа указывают, что полученное маслообразное вещество содержит примеси. Выделить его в более чистом состоянии не удалось за недостатком метилхлормалонового эфира.

Получить продукт присоединения метилхлормалонового эфира к хинолину не удалось. При взаимодействии реагирующих веществ в первый момент, вероятно, образуется продукт присоединения, но при слабом нагревании и долгом стоянии он разлагается с выделением одной молекулы угольной кислоты, образуя:



в то же время выделился хлористый этил. Последний прореагировал с хинолином дав хлористый этилхинолиний.

Этиловый эфир метил — бром-малоновой кислоты.

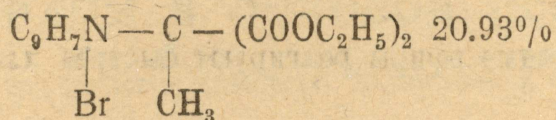
Реакция взаимодействия метил-бром-малонового эфира с хинолином протекает медленно. При стоянии в течение месяца при обыкновенной температуре произошло только окрашивание смеси в желто-красный цвет.

При нагревании в термостате в течение 64 часов до 40° жидкость приобрела темно-красный цвет. При прибавлении петролейного эфира выпало небольшое количество красного масла. Продукт реакции гигроскопичен, растворим в воде, спирте, нерастворим в газолине. Вещество отделяется от жидкости, промывается петролейным эфиром, растирается с газOLIном и сохраняется в шкафу над серной кислотой.

Анализ: Навеска 0.1505 гр.

Получено 0.0727 гр. AgBr.

Вычислено брома для

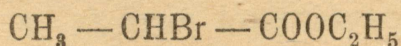


Найдено—20.46%

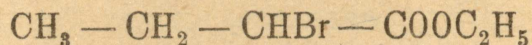
Таким образом, при взаимодействии галоидозамещенных сложных эфиров с третичными аминами образуются четырех-замещенные галоидные аммониевые соли.

Что касается влияния на ход реакции состава и строения реагирующих веществ, то из полученного экспериментального материала можно сделать следующие выводы:

1. Галоидозамещенные сложные эфиры с пиридином реагируют быстрее, чем с хинолином.
2. Чем длиннее углеродная цепь спиртового и кислотного радикала, тем скорость взаимодействия с третичными аминами меньше, например:

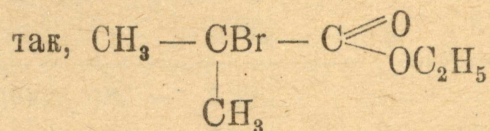


реагирует медленнее $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOCH}_3$;

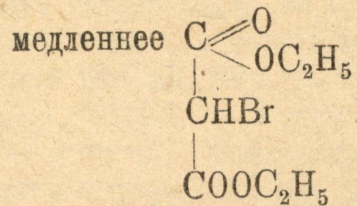
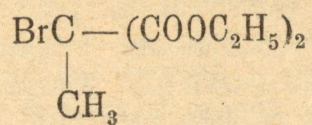


медленнее $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5$

3. Положение галоида в углеродной цепи также влияет на скорость взаимодействия с третичными аминами. Эфиры с галоидом при третичном звене реагируют медленнее эфиров с галоидом при вторичном звене,



реагирует медленнее $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHBr} - \text{COOC}_2\text{H}_5$;



4. Бромзамещенные эфиры реагируют быстрее хлорзамещенных.