

О получении сложных эфиров действием уксусного ангидрида на спирты.

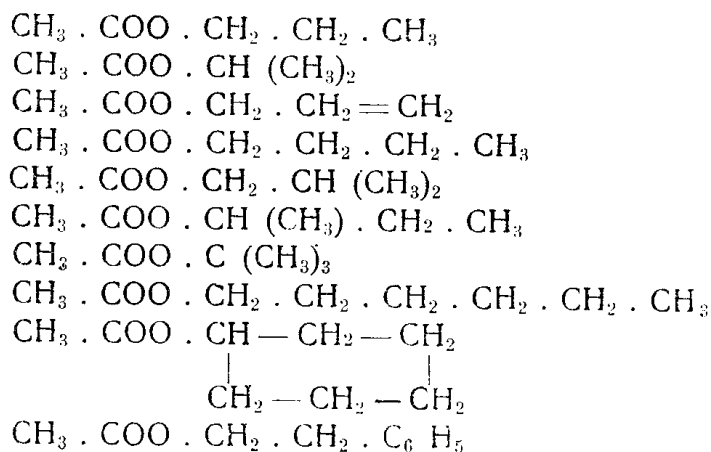
Для определения прочности связи различных углеводородных радикалов с кислородом в сложных эфирах нами был приготовлен ряд эфиров уксусной кислоты. В литературе для получения этих соединений часто приводятся довольно неудобные или дорогие способы, например, через серебряную соль, магниевые органические соединения и т. д., притом во многих случаях не указан даже выход продукта. Мы применили более простую реакцию—взаимодействие спиртов с уксусным ангидридом, давно известную, но мало изученную с препаративной стороны.

Опыты ставились всегда с избытком уксусного ангидрида (в 4—8 раз), что значительно улучшает выход, если считать на спирт. После прибавления еще безводного уксуснокислого натрия и 1—2 капель концентрированной серной кислоты (здесь приходится охлаждать), смесь оставлялась от 70 до 720 часов при обыкновенной температуре (18—20°), затем образовавшийся эфир отгонялся. После промывания водой и сушения хлористым кальцием он подвергался фракционной перегонке, причем бралась часть, кипевшая в пределах 1—3°.

При первой отгонке обыкновенно наблюдались постоянно кипящие смеси, кипевшие иногда выше, иногда ниже эфира.

Для опытов брался чистый Кальбаумовский уксусный ангидрид. Спирты, также Кальбаумовские, предварительно перегонялись (в пределах 1°). Уксуснокислый натрий брали свежесплавленный и тщательно измельченный.

Нами были получены следующие эфиры:



Уксусно-пропиловый эфир. По литературным данным готовился из уксуснокислого калия, пропилового спирта и серной кислоты при нагревании в запаянной трубке¹⁾, из иодистого пропила с

¹⁾ J. Pierre, E. Puchot. Lieb. Ann. 153, 262.

уксусно кислым серебром при 100° ¹⁾; или каталитическим действием ZrO_2 на смесь уксусной кислоты и пропилового спирта при 240° ²⁾. Выхода не приведены.

Мы взяли 40 гр. пропилового спирта, 160 гр. уксусного ангидрида и 40 гр. уксуснокислого натрия, смесь стояла 72 часа. При отгоне большая часть перешла при 150° . Чистого эфира (кип. 99° — 102°) получено 51 гр., т. е. 75% теоретического.

Уксусно-изопропиловый эфир. Указанные в литературе способы получения: иодистый изопропил и уксуснокислое серебро³⁾; изопропиловый спирт, уксуснокислый калий и серная кислота в трубке при 130 — 140° ⁴⁾ или наконец, уксусная кислота и изопропиловый спирт с катализатором ZrO_2 при 240° ²⁾. Выхода не указаны.

Нами взято 60 гр. спирта, 240 гр. ангидрида и 60 гр. уксуснокислого натрия. Продолжительность опыта 115 часов. Большая часть жидкости перегналась при 105 — 107° . Выход эфира, кип. 89 — 92° , 79 гр., т. е. 78% теории.

Уксусно-Аллиловый эфир. В литературе дан способ приготовления из иодистого аллила с уксуснокислым серебром¹⁾, есть также указания на образование этого эфира при восстановлении (N—метил—фенил гидроксиламин) аллилового эфира цинком в уксусной кислоте⁵⁾. Выхода не приводятся.

В наших опытах на 60 гр. аллилового спирта взято 208 гр. уксусного ангидрида и 70 гр. уксуснокислого натрия. Смесь стояла 384 часа. Большая часть отогналась при 104 — 105° . Получено эфира, с т. к. 102 — 103° , 48 гр. т. е. 46%.

Уксусно—п—бутиловый эфир. Был получен реакцией иодистого или бромистого бутила и уксуснокислого серебра в среде уксусной кислоты⁶⁾. Выхода при иодюре 94%, при бромюре 88%.

У нас смесь 45 гр. спирта, 180 гр. ангидрида и 45 гр. уксуснокислого натрия стояла 72 часа. При отгонке большая часть кипела при 118 — 120° . Чистого эфира (кип. 123 — 124°) 59 гр., что составляет 85% теории.

Уксусно-изобутиловый эфир. По литературным данным был выделен после реакции магний—бром—этила, изобутилового спирта и уксусного ангидрида в эфирном растворе⁷⁾. Выход теоретический.

Мы взяли 40 гр. спирта, 200 гр. ангидрида и 40 гр. уксуснокислого натрия. Смесь стояла 216 часов. Большая часть отогналась при 126 — 128° . Вывод эфира, с точкой кипения 114 — 115° , 64 гр. т. е. 97%.

Уксусно-вторично-бутиловый эфир. Готовился взаимодействием соответствующего иодюра с уксуснокислым серебром,⁸⁾ или из вторичного бутилового спирта с хлористым ацетилом при нагревании⁹⁾.

У нас смесь 30 гр. спирта с 160 гр. ангидрида и 30 гр. уксуснокислого натрия, после 652—часового стояния, дала 38 гр. т. е. 81% эфира, кип. 112 — 114° . При первой отгонке наблюдалась остановка при 123 — 125° .

Уксусно-третично-бутиловый эфир. Готовился реакцией изобутилена с уксусной кислотой в присутствии хлористого цин-

1) A. Rossi. Lieb. Ann. **159**, 81; E. Linnemann. Lieb. Ann. **161**, 31.

2) A. Maiche. Chem. Lbl. 1921 I, 488.

3) C. Friedel. Lieb. Ann. **124**, 327.

4) N. Zinin. Lieb. Ann. **96**, 361.

5) J. Meisenheimer. Ber. **52**, 1675, Chem. Zbl. 1919. III, 816.

6) A. Lieden, A. Rossi. Lieb. Ann. **158**, 170.

7) J. Houben. Ber. **39**, 1738.

8) V. Luyves. Ann. de Chemie et de Phys. [4] **2**, 422.

9) Norris, Green. Amer. Chem. Journal. **26**, 310.

ка¹⁾, или действием уксусного ангидрида на продукт реакции третичного бутилового спирта с магнием—бром—метилом²⁾. Выходов нет.

Есть еще указания на получение этого эфира через иодистый третичный бутил с уксуснокислым серебром³⁾. После малоуспешных попыток приготовить вещество первым и третьим из указанных способов, мы смешали 60 гр. триметилкарбинола с 300 гр. уксусного ангидрида и 43 гр. уксуснокислого натрия и после 640 часового стояния при обыкновенной температуре, нагрели еще в течение 26 часов на водяной бане. Постоянно-кипящей смеси при отгонке не было. Эфира, с т. к. 97—98°, получено 40 гр. т. е. 42%.

Уксусно-гексилловый эфир. Готовился из иодистого гексила и уксуснокислого калия в спиртовом растворе⁴⁾. Выход не указан.

Нами было взято 25 гр. нормального гексилового спирта, 50 гр. уксусного ангидрида и 25 гр. уксуснокислого натрия. Продолжительность опыта 126 часов. Наблюдалась постоянно-кипящая смесь с т. к. 145°. Выход эфира (кип. 167—179°) 24 гр., т. е. 69%.

Уксусно-циклогексилловый эфир. В литературе указаны способы получения из циклогексена с уксусной кислотой⁵⁾ и двухчасовым нагреванием циклогексанола с уксусным ангидридом⁶⁾. Выхода не приведены.

Мы поставили реакцию циклогексанола (60 гр.) с уксусным ангидридом 150 гр. в присутствии уксуснокислого натрия 60 гр. при обыкновенной температуре в течение 720 часов. При отгонке наблюдалась остановка термометра на 140—142°. Эфира получено 55 гр., т. е. 65%.

Уксусно-β-фенил-этиловый эфир. Готовился нагреванием соответствующего алкоголя с уксусным ангидридом⁷⁾ (но выход не указан), а также продолжительным кипячением фенилфенетол с уксусной кислотой и 70%-ной серной кислотой при выходе—65% теории⁸⁾.

Мы взяли 25 гр. β-фенилэтилового спирта, 40 гр. уксусного ангидрида и 25 гр. уксуснокислого натрия. Смесь стояла 130 часов. При отгонке температура непрерывно повышалась. Выход эфира с т. к. 230°, 25 гр., т. е. 75%.

В общем можно сказать, что реакция с уксусным ангидридом при предельных первичных и вторичных спиртах приводит к очень хорошим выходам сложных эфиров. Интересно, что наибольший выход дал спирт изобугиловый, с разветленной цепью; он же при приливании к ангидриду реагировал энергичнее всех других взятых нами спиртов (так что первое время приходилось охлаждать). Спирты с большими радикалами—гексилловый и циклогексилловый дали несколько худшие выходы эфиров. Спирт β-фенилэтиловый, единственный с бензольным кольцом, прореагировал опять несколько лучше. Плохой выход дал непредельный—аллиловый спирт и еще хуже третичный бугиловый. Впрочем для последнего этот способ, всетаки, является, повидимому, наиболее удобным методом приготовления. Действием уксусного ангидрида на третичный амиловый спирт вовсе не удалось получить эфира, несмотря на стояние смеси в течение 720 часов.

¹⁾ И. Кондаков. Ж. ф. х. о. 25, 451.

²⁾ L. Henri Chem. Zbl. 1907. II, 584.

³⁾ A. Butlerov. Lieb. Ann. 144, 7.

⁴⁾ Franchimont, Zincke. Lieb. Ann. 163, 197.

⁵⁾ L. Brunel. Ann. de Chimie et de Phys. [8] 6, 216.

⁶⁾ A. Baeyer. Lieb. Ann. 278, 99.

⁷⁾ Radziszewski. Ber. 9, 373.

⁸⁾ A. Wolke u. E. Berthold. Ber. 43, 2183; Chem. Zbl. 1910. II, 642.