

К вопросу о получении простых эфиров взаимодействием алкоголятов с углегалоидовородами.

Действие углегалоидовородов на алкогольаты калия и натрия впервые было применено для получения простых эфиров Вильямсоном¹⁾ в 1851 г. Этот метод оказался особенно удобным для получения смешанных эфиров. Им воспользовался Каур²⁾ для синтеза фениловых эфиров. Липпманн³⁾ применил его для получения первого дифенилового эфира.

Ребуль⁴⁾ подробнее изучил эту реакцию и осветил побочный процесс образования при ней непредельных углеводов и спиртов при получении эфиров со вторичными и третичными радикалами. Эта вторая реакция в некоторых условиях оказалась преобладающей и даже единственной.

Более полные указания на наиболее выгодные условия для достижения лучших выходов по этому способу дал Липперт⁵⁾, который приготовил таким путем целый ряд эфиров. Направление реакции в сторону образования непредельных углеводов происходит вследствие легкой диссоциации с выделением HBr вторичных и третичных галогидных соединений при высокой температуре. Особенно легко диссоциируют иодистые производные.—И Липперт установил, что для избежания этой побочной реакции вторичные и третичные радикалы лучше вводить в форме алкогольатов, а не галогидопроизводных. Из галогидопроизводных выгоднее применять бромистые, которые достаточно хорошо реагируют и меньше иодистых подвергаются диссоциации. Температура при реакции во всех случаях должна быть возможно ниже, никогда не превышая точку кипения галогидопроизводного. Реакция в этих условиях длится иногда многие дни, но выхода эфиров повышаются.

Имея ввиду определение прочности связи различных углеводородных радикалов с кислородом, мы приготовили ряд простых эфиров, главным образом с фенильным радикалом. Так как реакция между алкогольатами и галогидными соединениями до сих пор довольно мало изучена, особенно с препаративной стороны и, в частности, в большинстве работ по этому вопросу даже не указан выход образующихся эфиров, мы считаем необходимым дать результаты некоторых сделанных нами синтезов. Во многих случаях притом мы применяли другие исходные материалы, а два приготовленных эфира (фенил - вторично - бутиловый и фенил - гексиловый) даже вовсе не описаны в литературе.

Всего нами получено 11 фениловых эфиров с различными жирными радикалами и 2 с циклическими (циклогексил и бензил).

Вследствие очень малой активности галоида в бензольном кольце, исходными веществами при получении фениловых эфиров всегда были феноляты натрия или калия и галогидопроизводные других радикалов.

Феноляты готовились в спиртовом растворе. В большинстве случаев для этого употреблялся абсолютный этиловый спирт. В нем растворялся натрий и к полученному этилату прибавлялся фенол. Или

¹⁾ Al. Williamson, A. 77, 37, 1851: 81, 73, 1852.

²⁾ A. Cahours, C. r. 32, 61; A. 78, 227, 1851.

³⁾ E. Lippmann, C. r. 68, 1269; 1869; J. 1869, 438.

⁴⁾ E. Reboul, C. r. 108, 39, 162, 1889.

⁵⁾ W. Lippert, A. 276, 148 - 198, 1893.

же спирт смешивался с фенолом и уже в смеси растворялся натрий. Феноляты калия готовились прибавлением фенола к раствору КОН в этиловом спирте. При получении некоторых эфиров растворителем был абсолютный изопропиловый спирт.

К спиртовому раствору фенолята приливался галоидовород. Смесь оставлялась на несколько дней при обыкновенной температуре в колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. О ходе реакции за это время можно было судить по увеличению осадка галоидного натрия или калия, который появляется на дне колбы. После более или менее продолжительного стояния на холоду колба нагревалась в течении нескольких часов на водяной бане, а затем иногда и на соляной.

Для выделения образовавшегося эфира все содержимое колбы выливалось в воду, при чем галоидная соль щелочного металла растворялась. Все взбалтывалось в делительной воронке с обыкновенным эфиром. Отстоявшийся нижний слой, содержащий водный раствор галоидной соли и спирта, отделялся. Верхний эфирный слой несколько раз промывался раствором щелочи и дистиллированной водой для очистки от фенола и спирта и высушивался над хлористым кальцием. После отгонки этилового эфира фениловый эфир выделялся путем фракционированной перегонки.

Этот способ был применен для приготовления всех полученных фениловых эфиров с незначительными изменениями, которые указаны в отдельных случаях. Так были приготовлены:

- 1) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- 2) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3)_2$
- 3) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$
- 4) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- 5) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$
- 6) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- 7) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$
- 8) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$
- 9) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH-CH_2-CH_2$
 $\quad \quad \quad | \quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad CH_2-CH_2-CH_2$
- 10) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$
- 11) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$
- 12) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$
- 13) $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$

Пропил—фениловый эфир, полученный Кауром¹⁾ из фенолята калия и иодистого пропила при 100—110°, был нами приготовлен действием бромистого пропила и фенолята калия. Реакция велась в течении 13 дней на холоду и затем при нагревании на водяной бане в продолжении 9 часов. Из 30 гр. бромюра и фенолята калия, приготовленного из 13 гр. едкого кали и 22 гр. фенола в этиловом спирте, образовалось 22 гр. пропил-фенилового эфира с т. кип. 190°. Выход 78% теоретического. (В литературе не указан).

Получение изопропил-фенилового эфира из иодистого изопропила и фенолята натрия подробно описано Сильва²⁾. Он вел реакцию в запаянных длинногорлых колбах при нагревании до

¹⁾ A. Cahours, Bl [2], 21, 78, 1874.

²⁾ A. D. Silva, Bl [2], 13, 27; J. 1870, 540.

110—120° или в колбе с обратным холодильником на соляной бане, причем не указал выход эфира.

Нами были взяты те же исходные вещества. При реагировании в течении 4-х дней на холоду и 29-часовом нагревании сначала на водяной, затем на соляной бане они дали 50%ный выход эфира.—Получилось 10 гр. изопропил-фенилового эфира с т. к. 176° из 25 г. иодистого изопропила, 3,5 г. натрия и 14 гр. фенола в спиртовом растворе.

Аллил-фениловый эфир впервые был получен Анри¹⁾ из фенолята натрия и бромистого аллила, но в каких условиях шла реакция и с каким выходом —неизвестно. Перкин²⁾ приготовил его нагреванием на водяной бане иодистого аллила с фенолом и этилатом натрия, а Клайзен³⁾—из бромистого аллила, поташа и фенола в ацетоне, но также без указания выхода.

Нами была приготовлена смесь из 41 гр. бромистого аллила и фенолята натрия из 8 гр. натрия и 33 гр. фенола в этиловом спирте. 11 дней она оставалась на холоду, при чем выпал обильный осадок Na Br, и жидкость приняла темную окраску. После 8-ми часового нагревания на водяной бане эфир был выделен обычным образом. По отгонке обыкновенного эфира с повышением температуры жидкость в колбе окрасилась в темно-фиолетовый цвет. Удалось отогнать только 13 гр. эфира с т. к. 190—195°, т. е. 29% теоретического количества. Повидимому, при нагревании произошла перегруппировка аллил-фенилового эфира в орто-аллил-фенол, подробно изученная Клайзеном⁴⁾.

Бутил-фениловый эфир Пинетт⁵⁾ приготовил, нагревая фенол с твердым едким кали и иодистым бутилом.

Мы готовили его обычным путем из 29 гр. бромистого бутила, 21 гр. фенола, 5 гр. натрия в этиловом спирте. Процесс шел неделю на холоду и 22 часа при нагревании. Выделено 24 гр. эфира с т. к. 209—210°—78% теоретического.

Изобутил-фениловый эфир был получен сначала Бамбергером⁶⁾ из иодистого изобутила и затем Риссом⁷⁾ из бромистого изобутила, фенола и спиртового раствора едкого кали, но опять неизвестно, с каким выходом.

Реакция велась нами 5 дней на холоду и 39 часов при нагревании на водяной и затем на соляной бане. В этих условиях 23 гр. бромюра, 16 гр. фенола и 9 гр. едкого кали в спиртовом растворе дали 12,5 гр. эфира с т. к. 199—202°—50% теоретического выхода.

О вторичном бутил-фениловом эфире в литературе нет никаких сведений. Этот эфир получен нами из вторичного бромистого бутила и фенолята натрия в абсолютном этиловом спирте. Было взято 65 гр. неочищенного от спирта бромюра, 11 гр. натрия и 55 гр. фенола в 30 гр. этилового спирта. Реакция велась при обыкновенной температуре 11 дней. К этому времени на дне колбы собрался большой осадок Na Br. Для выделения эфира все содержимое колбы было взболтано с водой в делительной воронке. Постепенно отстоялось два слоя. Нижний, более светлый, был отделен. После обычной промывки и сушки над Ca Cl₂ из него путем перегонки выделена фракция (8 гр.), кипящая при 140—220°. Из верхнего слоя сделана эфирная вытяжка,

¹⁾ L. Henry, B. 5, 455, 1872.

²⁾ Perkin, Soc. 69, 1225, 1896.

³⁾ L. Claisen, A. 418, 70, 78; C. 1919, I, 1015.

⁴⁾ L. Claisen, B. 45, 3157, 1912; A. 401, 21, 1913, 442, 210, 1925, 449. 81, 1926; B. 58, 275, 1925, 59, 2344, 1926.

⁵⁾ I. Pinette, A. 243, 32, 36, 1886.

⁶⁾ E. Ramberger, B. 19, 1820, 1866.

⁷⁾ I. Riess, B. 3, 780, 1870.

также промыта и высушена. Из нее отогнано 5 гр. жидкости, кипящей между 150° и 220°. Обе фракции были смешаны и после настаивания над металлическим натрием для очистки от примесей дали при перегонке 5.37 гр. чистого вторично-бутил-фенилового эфира, кипящего при 191—196°. Вполне чистый эфир кипел при 195—196° при 763 мм. давления. Определение удельного веса пикнометром дало следующие результаты $d_{4}^{10} = 0.9505$, $d_{4}^{15} = 0.9456$, $d_{4}^{20} = 0.9415$.

Изоамил-фениловый эфир описан в числе первых фениловых эфиров Кауром¹⁾. Он синтезировал его в запаянных трубках из иодистого изоамила и фенолята калия при 110—120°.

В качестве исходных веществ нами были взяты хлористый изоамил и фенолят натрия. Из 19 гр. хлористого изоамила, 19 гр. фенола и 4 гр. натрия в спиртовом растворе после стояния на холоду в продолжении 3-х суток и 37-часового нагревания на водяной и соляной бане образовалось 14 гр. изоамил-фенилового эфира с т. к. 215—220°—47% теоретического количества.

Гексил-фениловый эфир был обнаружен Брауном²⁾ в смеси с гексил-фениловым, которая получается при действии натрия на $J(CH_2)_6 \cdot O \cdot C_6H_5$ наряду с образованием большого количества додекаметил-гликоль-дифенилового эфира. Браун ограничился определением элементарного состава смеси.

Синтез этого эфира нами производился из 35 гр. бромистого гексила и фенолята натрия, полученного растворением 5 гр. натрия в смеси 22 гр. фенола и 50 гр. абсолютного изопропилового спирта. Процесс 2 дня шел при обыкновенной температуре и 12 часов при нагревании на водяной бане. Из охлажденной смеси после взбалтывания с водой в делительной воронке главная масса эфира выделилась в виде верхнего слоя. Для полного извлечения его была сделана эфирная вытяжка и, как всегда, промыта и высушена. По отгонке простого эфира жидкость настаивалась над металлическим натрием. Перегонка ее дала 22.4 гр. эфира с постоянной температурой кипения 243—243.5° при 739 мм. давления и $d_{4}^{10} = 0.9271$, $d_{4}^{15} = 0.9225$, $d_{4}^{20} = 0.9189$. Выход 59%.

Относительно циклогексил-фенилового эфира в литературе есть указание, что он был получен Эйкманом³⁾ в качестве побочного продукта при действии HBr на сырой, содержащий фенол циклогексанол. Он выделил его из бензола в виде кристаллов, плавящихся при 121°, нерастворимых в воде и щелочах.

Указанная невероятно высокая для этого эфира точка плавления заставляет сомневаться, что полученное Эйкманом вещество было циклогексил-фениловым эфиром, так как даже дифениловый эфир плавится всего при 26.9—27° и часто бывает при обыкновенной температуре жидким. Очевидно, Эйкман получил совершенно другое вещество, что при работе с сырым спиртом вполне возможно. Есть указание⁴⁾, что Н. И. Курсанов⁵⁾ изучал изомеризацию этого эфира, но каким образом эфир был приготовлен, нам неизвестно.

Мы синтезировали циклогексил-фениловый эфир, действуя бромистым циклогексидом на фенолят натрия в растворе абсолютного изопропилового спирта. 19 гр. натрия были растворены в 150 гр.

¹⁾ A. Cahours, C. r. **32**, 61. 1851.

²⁾ J. v. Braun, Müller, B. **39**, 4113, 1906, **42**, 4542, 1909.

³⁾ J. T. Eykman, C. 1909, II, 2146.

⁴⁾ П. П. Шорыгин „Успехи органической химии“, 214 стр. 1928.

⁵⁾ Н. И. Курсанов „Исследования в области циклических соединений“, Москва, 1915.

изопропилового спирта при нагревании на водяной бане и прибавлено 90 гр. фенола. По охлаждении было прилито 140 гр. бромюра. Смесь оставалось при обыкновенной температуре 6 суток, причем на дне колбы скопился обильный осадок Na Br. После 8 часового нагревания эфир был извлечен из смеси и очищен, как и предыдущий. Фракционированная перегонка производилась над окисью кальция, чтобы связать могущие оказаться следы HBr, которые при высокой температуре могут вызвать перегруппировку в *p*-циклогексил-фенол¹⁾. Отогналось 5.29 гр. эфира, кипящего при 252—257°. Вполне чистый эфир кипел при 252—254° при 744 мм. давления. Определение удельного веса пикнометром дало следующие значения: $d_4^{10} = 0.9882$, $d_4^{15} = 0.9830$, $d_4^{20} = 0.9795$.

Получение бензил-фенилового эфира нами производилось аналогично способу, описанному Лаутом и Гримо²⁾, из хлористого бензила и фенолята калия в спиртовом растворе.

Смесь 27 гр. хлористого бензила, 23 гр. фенола и 12 гр. едкого кали нагревалась на водяной бане 7 часов. Затем спирт отгонялся, и эфир промывался теплым раствором щелочи и водой. По охлаждении он застыл. Так как выделение его перегонкой сопряжено с потерями, он был получен в чистом виде перекристаллизацией из спирта. Т. пл. 39°, Выход 18 гр. 45% теории.

Метилен-дифениловый эфир Анри³⁾ готовил из бромистого метилена и Арнхольд⁴⁾ из хлористого метилена и фенолята калия, но количественные результаты их неизвестны.

Мы оставили реагировать в течении 5 месяцев при обыкновенной температуре спиртовой раствор 30 гр. хлористого метилена, 33 гр. фенола и 8 гр. натрия в колбе, закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Наконец, смесь была нагрета 10 часов. Получилось 6 гр. эфира, кипящего при 290—294°.

Этилен-дифениловый эфир Липпман⁵⁾ получил его действием фенолята калия на бромистый этилен при нагревании на водяной бане.

По этому же способу нами получено 18 гр. эфира с т. пл. 98° после 10-часового нагревания смеси из 35 гр. бромистого этилена, 35 гр. фенола, 21 гр. едкого кали в этиловом спирте. Выход 45%.

Триметилен-дифениловый эфир нами был приготовлен аналогично предыдущему. Получившие его из фенолята натрия и бромистого триметилена Ломан⁶⁾ и Солонина⁷⁾, и Анри⁸⁾, действовавший хлористым триметиленом,—не указывают выхода.

Нами было получено 20 гр. эфира из 28 гр. бромистого триметилена, 23 гр. фенола и 5.5 гр. натрия в этиловом спирте. Т. пл. эфира 61°. Выход 55%.

1) Там же.

2) Lauth, Grimaux, A. 143, 81, 1867.

3) L. Henry A. ch. [5], 30, 269, 1883.

4) M. Arnhold, A. 240, 197, 201, 1887.

5) E. Lippmann, C. r. 68, 1269, 1869; J. 1869, 438.

6) Lohman, B. 24, 2632, 1891.

7) B. Солонина, Ж. Р. Х. О. 80, 828.

8) L. Henry, Bl [3], 15, 1221.