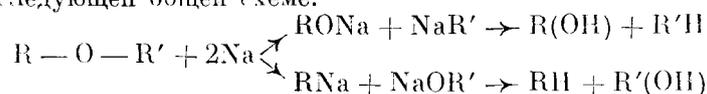


ХИМИЯ

И. И. ШОРЫГИН, член-корреспондент Академии Наук СССР, и С. А. СКОБЛИНСКАЯ

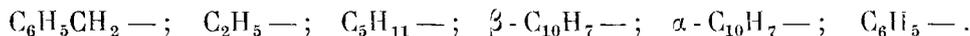
РАЗЛОЖЕНИЕ ЭФИРОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ РАСТВОРА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Шорыгиным было найдено ранее (1), что различные простые эфиры более или менее легко разлагаются при нагревании с металлическим натрием по следующей общей схеме:



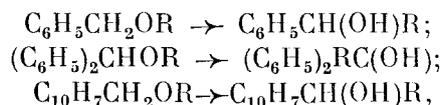
Температура, до которой приходилось нагревать смесь эфира с натриевой проволокой, зависела от природы радикалов R и R'; так, например, в случае эфиров жирного ряда (R и R'—этильные или изоамильные группы) требовалось нагревание до 340°, в случае ароматических эфиров (например дифенилового эфира) реакция начиналась при 180° и протекала экзотермически; легче разлагаются жирноароматические эфиры, особенно содержащие бензильные группы (разложение фенил-бензильового эфира начинается уже при его температуре плавления, при 39°, и идет достаточно быстро при 100°).

Место разрыва связи атома O с радикалами R и R' зависит от относительной прочности связи этих радикалов с кислородом. Опыты Шорыгина со смешанными эфирами показали, что различные радикалы могут быть расположены в следующий ряд:

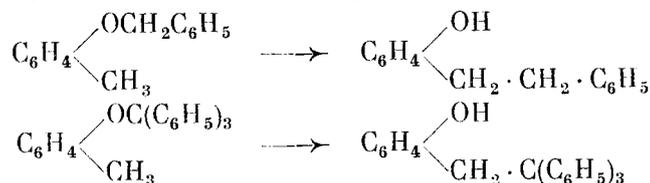


в котором прочность связи радикалов с O увеличивается слева направо.

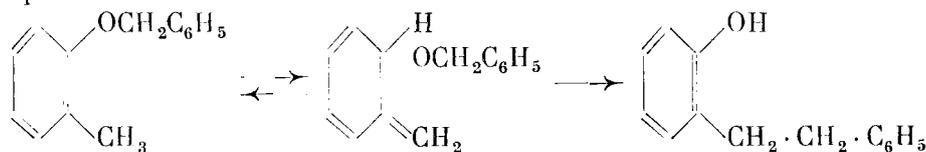
Далее Шорыгиным было найдено (2), что простые эфиры бензильового спирта, нафтилкарбинола и бензгидрола претерпевают наряду с разложением также и внутримолекулярную перегруппировку, в результате которой образуются вторичные или третичные спирты (карбинольная перегруппировка):



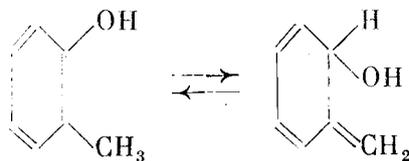
где R равно C_6H_5 , или $C_{10}H_7$, или C_2H_5 . Перегруппировка эта зависит, очевидно, от непрочности связи групп $C_6H_5CH_2$, $C_{10}H_7CH_2$ и $(C_6H_5)_2CH$ с эфирным атомом кислорода и от подвижности атомов H, стоящих у центрального атома C. Реакция идет при нагревании соответствующего эфира с натриевой проволокой (в запаянной трубке) на кипящей водяной бане. В случае бензильного и трифенилметилового эфиров *o*-крезола наблюдалась другая оригинальная перегруппировка (фенольная)⁽³⁾:



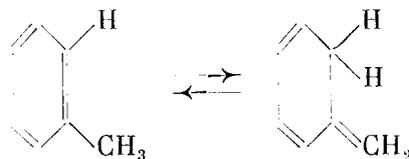
Шорыгиным был предложен следующий механизм этой перегруппировки:



Причиной ее является, с одной стороны, слабая связь радикалов $C_6H_5CH_2$ и $(C_6H_5)_3C$ с атомом O, а с другой стороны, таутомерия *o*-крезола и его эфиров:



которая является частным случаем таутомерии толуола, которую предполагает Шорыгин⁽⁴⁾:

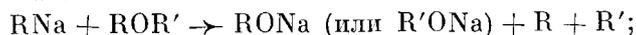


В новейшее время начинают находить применение растворы щелочных металлов в жидком аммиаке, которые оказались во многих случаях более активными, чем твердые металлы (Na, K, Li), но работать с ними можно (при обыкновенном давлении) лишь при температуре, не превышающей температуры кипения жидкого аммиака (-33°). Их применяли, например, Краус⁽⁵⁾ при изучении металлоорганических соединений Ge, Миллер и Зирс⁽⁶⁾ и Ирвинг и Мускат⁽⁷⁾ для получения алколюлятоподобных соединений моносахаридов, Гуссей и Шерер⁽⁸⁾, Шорыгин и Макарова-Землянская⁽⁹⁾ для количественного определения гидроксильных групп в целлюлозе и получения ее тринатриевого соединения. Освоив методику работы с растворами металлического натрия в жидком аммиаке, мы поставили ряд опытов по изучению взаимодействия этих растворов, с одной стороны, с различными простыми эфирами (опыты, параллельные вышеопи-

санным опытам Шорыгина), а с другой стороны, с простыми и сложными эфирами целлюлозы (см. след. сообщение, стр. 513). Опыты первой категории интересовали нас потому, что важно было выяснить, будут ли разлагаться эфиры при -33° , а если разложение все же произойдет, то будет ли оно в соответствующих случаях сопровождаться внутримолекулярными перегруппировками, о которых упоминалось выше. Реакции разложения можно было ожидать в случае смешанных жирноароматических (особенно бензиловых) эфиров, как наиболее реакционноспособных по отношению к Na, относительно же чистожирных эфиров можно было предполагать, что они останутся неизменными. Образующиеся при разложении металлоорганические соединения натрия должны были бы, принимая во внимание их чрезвычайно большую реакционную способность, реагировать с NH_3 :

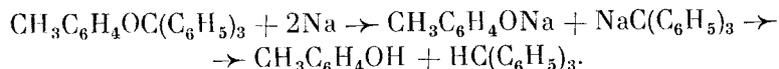


а также и с эфиром ⁽¹⁰⁾:

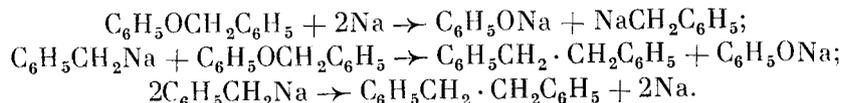


радикалы R и R' должны были бы или димеризоваться, или давать смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Что же касается внутримолекулярных перегруппировок, то трудно было ожидать их, так как низкая температура делает атомы и атомные группы малоподвижными, а таутомерия толуола, *o*-крезола и его эфиров наблюдается только при повышенной температуре (или при интенсивном облучении).

Все эти ожидания, основанные как на предыдущих работах Шорыгина, так и на изложенных выше теоретических соображениях, полностью оправдались. Именно оказалось, что *o*-толил-трифенилметилловый эфир $\text{o-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ разлагается при действии раствора Na в жидком NH_3 , причем при ведении реакции в течение 7 суток получаются *o*-крезол (выход 54% от теории, считая на перегнаный кристаллический *o*-крезол) и трифенилметан; образования криптофенола не наблюдалось, таким образом внутримолекулярная перегруппировка не имела места, происходило лишь расщепление эфира:



Фенилбензиловый эфир $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, дал после $5\frac{1}{2}$ -суточного взаимодействия с раствором Na в жидком NH_3 фенол (выход 48% от теории) и дибензил; бензгидрол не был обнаружен в продуктах реакции, карбинольная перегруппировка следовательно не происходила. Образование дибензила может быть объяснено следующим образом:



Дифениловый эфир $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ после $4\frac{1}{2}$ -суточного взаимодействия дал фенол (выход около 50% от теории), причем часть взятого эфира была получена обратно.

При всех этих опытах наблюдались характерные цветные явления: исходный раствор Na в жидком NH_3 , как известно, глубокого синего цвета, который изменялся в ходе реакций; при опытах с *o*-толил-трифенилметилловым эфиром появлялась, например, красная окраска, характерная для

(C₆H₅)₃CNa; в случае бензил-фенилового эфира через 3 суток синяя окраска превращалась в зелено-желтую; дифениловый эфир дал смешанную окраску синего раствора с коричневой C₆H₅Na. Окраски эти исчезали после испарения NH₃ и разложения продукта реакции влажным эфиром.

Попытки получения карбоновых кислот пропусканием в реакционную смесь после испарения главной массы NH₃ тока сухого CO₂ не увенчались успехом: вероятно Na-органические соединения вступали во взаимодействие преимущественно с NH₃ и с эфирами, а CO₂—с NH₃ (образование карбаминовокислого аммония).

Опыты с тщательно очищенным диизоамиловым эфиром (C₅H₁₁)₂O дали отрицательный результат: после 5¹/₂-суточного взаимодействия было получено обратно в чистом виде около ³/₄ взятого эфира, образование же изоамилового спирта не было констатировано, хотя некоторое изменение синего цвета раствора натрия в сиреневый цвет все же указывало на какое-то, хотя может быть и минимальное, разложение эфира.

Лаборатория органической химии.
Химико-технологический институт
им. Менделеева.
Москва.

Поступило
13 II 1937.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Schorigin, Ber., **56**, 176 (1923); **57**, 1627 (1924). ² P. Schorigin, Ber., **57**, 1634 (1924); **58**, 2028 (1925); **59**, 2510 (1926). ³ P. Schorigin, Ber., **59**, 2502 (1926). ⁴ Шорыгин, ЖРФ-ХО, **58**, 767 (1926). P. Schorigin, Ber., **59**, 2504 (1926). Подтверждением таутомерии толуола служат опыты нитрования толуола в боковой цепи при облучении ультрафиолетовым светом [Шорыгин, Толчиев, Ber., **67**, 4362 (1934); ЖОХ **5**, 549 (1935)] и изучение спектров поглощения ультрафиолетовых лучей толуола [Михайленко, Крешков, ЖОХ, **6**, 102 (1936)]. ⁵ Kraus, Foster, Journ. Amer. Chem. Soc., **49**, 457 (1927). ⁶ Miller, Siehrs, C., 1933, I, 3069. ⁷ Irving, Muskat, Journ. Amer. Chem. Soc., **56**, 639, 2449 (1934). ⁸ Hussey, Scherer, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 2344 (1931). ⁹ P. Schorigin, Makarowa-Semljanskaja, Ber., **69**, 1713 (1936). ¹⁰ P. Schorigin, Ber., **43**, 1931 (1910).