

Э. В. ЗМАЧИНСКИЙ и Л. И. МАЛИШЕВСКАЯ

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИЛА ИЗ БЕНЗОИНА*(Представлено академиком А. Е. Фаворским 19 IX 1937)*

Бензил может быть получен из бензоина путем его окисления различными реагентами; из них на практике для синтеза бензола применяется исключительно азотная кислота.

Способ окисления бензоина в бензил при помощи азотной кислоты разработан очень давно, в 1840 г., русским химиком Н. Н. Зининым.

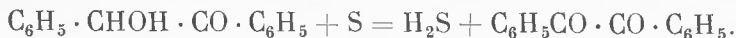
Кроме того бензоин может быть переведен в бензил при соответствующих условиях следующими окислителями: хлором, бромом, дымящейся серной кислотой, фелинговой жидкостью, окисью свинца.

Образование бензила отмечено также при продолжительном нагревании бензоина в запаянных трубках до 280°; при нагревании в присутствии платины или палладия и наконец при нагревании с ледяной уксусной кислотой до 100°.

James указывает на возможность получения бензила при электролитическом окислении бензоина в спиртовом растворе HCl, причем, смотря по условиям опыта, получается: либо бензойная кислота и бензил либо один бензил*.

Одним из нас было указано на окислительное действие серы по отношению к некоторым α -оксикетонам, в том числе по отношению к бензоину.

При этом предполагалось, что реакция протекает следующим образом:



Оба продукта реакции были доказаны качественным путем.

Представляло известный интерес выяснить, в какой степени эта реакция протекает количественно при стехиометрических отношениях исходных продуктов, требуемых в вышеприведенной реакции. С этой целью мы решили определить выход бензила сначала препаративным путем.

После целого ряда опытов для изыскания оптимальных условий реакции в отношении температуры и времени взаимодействия исходных продуктов, а также в отношении очистки сырого препарата, мы выработали следующий метод получения бензила, который опишем на одном конкретном примере.

* Следует отметить, что действие некоторых окислительных реагентов приводит к образованию не бензила, а других продуктов. Так например, перекись водорода в присутствии серной кислоты дает незначительное количество бензойной кислоты^(?); хромовая смесь или раствор марганцовокислого калия реагирует, образуя бензальдегид и бензойную кислоту⁽⁸⁾.

Навеску в 2 г бензоина и 0.3018 г порошкообразной серы помещаем в пробирку, погруженную в масляную баню, температура которой постепенно доводится до 230°. Реакция, сопровождающаяся выделением H₂S продолжается от 1 до 1½ час.

После этого однородному сплаву даем остыть. Охлажденный продукт растворяем на холоду в метиловом спирте* и отфильтровываем небольшое количество непрореагировавшей серы.

Из фильтрата после отгонки избыточного метилового спирта и охлаждения выпадают длинные иглы бензила, показывающие темп. пл. 95°.

Выход препарата 1.7642 г, т. е. 89% от теоретического. Выход несколько снижается вследствие потерь при перекристаллизации, а также вследствие того, что бензоин во время реакции отчасти сублимируется и уходит из сферы взаимодействия с серой.

Считая, что количество сероводорода, выделяющегося во время реакции, эквивалентно получаемому бензилу, мы проверили выход его количественно. Для этого в пробирку вносим навеску исходных веществ, которая бралась для препаративного приготовления бензила, т. е. 2 г бензоина и 0.3018 г серы. Пробирку соединяем с обратным холодильником для конденсации паров бензоина и бензила и двумя кали-аппаратами, наполненными 8% раствором едкого кали. Через 1½ часа после окончания реакции при температуре, доведенной до 250°, через всю аппаратуру аспиратором просасываем воздух; это необходимо для удаления всего сероводорода в пробирке и холодильнике и поглощения его в кали-аппаратах.

Раствор сульфида калия и щелочи выполаскиваем в измерительную колбу емкостью в 500 мл, дополняем до метки водой и определяем содержание серы иодометрически. Серы в растворе было найдено 0.2885 г, что составляет 95.6% от теоретического.

Очевидно, что если бы не было потери бензоина вследствие его сублимации, то выход бензила был бы еще более близок к теоретическому, а описанный нами метод можно было бы применить для количественного определения бензоина.

Так как бензил может быть использован для получения красящих веществ, то разработанный нами метод может быть рекомендован не только для препаративного, но и для технического синтеза бензила, причем возможно использование побочного продукта—сероводорода.

Выводы: 1. Разработан новый способ получения бензила путем окисления бензоина серой при нагревании до 230°. 2. Препаративный выход бензила при эквивалентных количествах исходных реагентов составляет приблизительно 90% от теоретического. Выход, проверенный количественно по выделяющемуся сероводороду, равен 95.6%. 3. Описанный нами метод может быть рекомендован для препаративного и технического получения бензила с использованием побочного продукта—сероводорода.

Лаборатория общей химии.
Белорусский госуд. университет. (Минск).

Поступило
19 VII 1937.

* Метиловый алкоголь мы выбрали в качестве растворителя потому, что он меньше других растворяет серу.