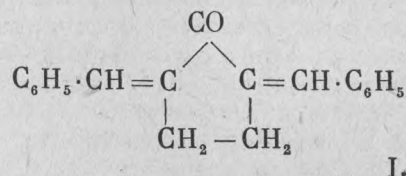


Д. Н. КУРСАНОВ и П. А. СОЛОДКОВ

ОБ ОДНОМ СЛОЖНОМ СЛУЧАЕ АНОМАЛИИ РЕАКЦИИ ГРИНЬЯРА

(Представлено академиком С. С. Наметкиным 27 III 1940)

При получении циклопентилфенилкарбинола взаимодействием циклопентилмагнийхлорида и бензальдегида с последующим гидролизом мы наблюдали образование побочного продукта реакции, желтого кристаллического вещества, имевшего после кристаллизации из спирта тем. пл. 189—189,5° и оказавшегося 1,3-добензальциклопентанонам (I).



Из 8 г циклопентилхлорида мы получили 0,9 г 1,3-добензальциклопентанона, идентифицированного по отсутствию депрессии при плавлении его смешанной пробы с чистым препаратом. Указанный выход соответствует 4,5% теоретического, считая на циклопентилхлорид.

Изучение литературы показало, что впервые это anomальное течение реакции наблюдали Эдвард и Рейд (1). Однако в их случае выход добензальциклопентанона был значительно ниже нашего и не превышал 1% теоретического.

Столь малый выход этого побочного продукта позволил авторам высказать предположение, что добензальциклопентанон образуется в результате взаимодействия бензальдегида с циклопентанонам, содержащимся в исходном циклопентилбромиде в качестве загрязняющей его примеси.

Такое объяснение нам показалось маловероятным. Действительно, как, встав на точку зрения авторов, объяснить, что столь реакционноспособный кетон, как циклопентанон, не вступил в реакцию с циклопентилмагнийбромидом еще в первую фазу процесса, т. е. до прибавления бензальдегида.

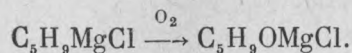
С другой стороны, для объяснения с этой точки зрения полученного в нашем случае выхода добензальциклопентанона было бы необходимо предположить столь значительную примесь циклопентанона к циклопентилхлориду, что она не могла бы заметно не отразиться на физических константах исходного хлорида.

Циклопентилхлорид (2)	n_D^{20} 1,4510, наш препарат n_D^{20} 1,4510
Циклопентанон(3)	n_D^{20} 1,4366

В действительности, как показывают приведенные выше числа, коэффициент рефракции нашего циклопентилхлорида совпадает с константой чистого вещества.

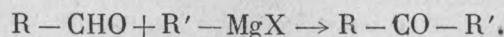
Таким образом единственно правильная, по нашему мнению, точка зрения заключается в том, чтобы рассматривать образование дибензальциклопентанона как следствие некоторых побочных процессов, идущих параллельно нормальному течению реакции Гриньяра. Встав на эту точку зрения, естественно было заинтересоваться прежде всего происхождением связанного с циклопентановым кольцом кислорода, которым конечный продукт отличается от исходного. С целью выяснить этот вопрос мы провели реакцию в среде водорода, причем оказалось, что дибензальциклопентанон в этих условиях не образуется. Из этого следовало, что одна из фаз изучаемой реакции заключается в окислении кислородом воздуха.

Окисление магнийорганических соединений кислородом воздуха, начиная с работ Бодру (4), Буво (5) и кончая работой Гебеля и Марвела (6), многократно изучалось, причем было выяснено, что окисление в обычных условиях легко проходит до магнийгалоидалкоголятов и протекает быстрее при перемешивании и при низкой температуре (последнее, вероятно, объясняется тем, что в этих условиях слой паров эфира, изолирующий магнийорганическое соединение от воздуха, отсутствует). В нашем случае при этой реакции мы должны были ожидать образование магнийхлоралкоголята циклопентанола:



Приняв образование магнийгалоидалкоголята за первую фазу изучаемой реакции, мы предположили, что следующая фаза заключается в окислении магнийгалоидалкоголята до кетона за счет восстановления бензальдегида.

Подобное явление впервые наблюдал Маршаль (7), который нашел, что одна из наиболее характерных аномалий при синтезе вторичных спиртов по методу Гриньяра заключается в образовании кетона, соответствующего ожидавшемуся вторичному спирту:



Дальнейшие исследования, в особенности работы Мейзенхеймера (8), показали, что кетон в этих случаях образуется в результате окисления нормального продукта реакции Гриньяра, магнийгалоидалкоголята вторичного спирта $\text{R}-\text{CH}(\text{OMgX})-\text{R}'$.

Роль окислителя выполняют невошедшие в обычную реакцию молекулы альдегида, которые, восстанавливаясь, образуют после гидролиза первичный спирт.

Эту последнюю фазу реакции Мейзенхеймер воспроизвел отдельно от первой. Действием этилмагнийбромида на этилфенилкарбинол он получил соответствующий магнийбромалкоголят, который после трехчасового кипячения с бензольным раствором бензальдегида дал 47% пропиофенона и 65% бензилового спирта.

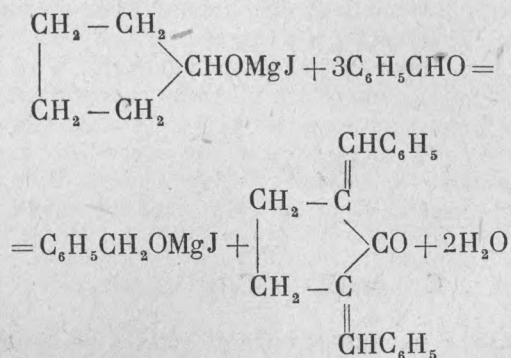
Приведенные данные подтверждают нашу точку зрения на вторую фазу изучаемой реакции. Однако вследствие того, что они были получены при исследовании спиртов, по своей природе далеких цикланолов, нам казалось нужным подвергнуть этот вопрос дополнительной экспериментальной проверке, и мы поставили несколько опытов с целью изучить взаимодействие магнийиодалкоголятов циклопентанола и циклогексанола с альдегидами ароматического характера.

Как показывают нижеследующие данные, окисление магнийгалоидал-

коголятов до кетонов и восстановление альдегидов до первичных спиртов во всех изученных случаях действительно наблюдалось. Выходы кетонов иногда довольно высоки и, возможно, могут иметь препаративный интерес.

В отличие от примеров, изученных вышеназванными авторами, у нас окислительно-восстановительные реакции во всех случаях осложнялись конденсацией цикланолов с альдегидами, так что кетон, соответствующий взятому в реакцию спирту, мы обнаружили только в опыте с нитробензальдегидом, что, вероятно, объясняется его меньшей склонностью к конденсации с цикланонами.

В других случаях мы находили кетоны только в виде их дибензальных (или дифуральных) производных. Это, например, имело место для циклопентанола, взаимодействие магнийиодалкоголята которого с бензальдегидом соответствует следующему уравнению:



Реакции были проведены в следующих условиях.

К CH_3MgJ в абсолютном эфире осторожно прибавляли цикланол. По окончании выделения метана (1,45 г, т. е. 89,9%) к реакционной смеси медленно, при работающей мешалке, добавляли альдегид (из расчета 3 мол. альдегида на 1 мол. цикланолола). При этом наблюдалось желтое окрашивание, а зачастую также и выпадение желтых кристаллов дибензаль-(дифураль)цикланона. Смесь оставлялась на ночь.

Дальнейшая обработка заключалась в гидролизе разбавленным раствором кислоты (в случае фурфурола необходимо гидролиз вести раствором нашатыря), отделении эфирного слоя, сушке и отгонке эфира. При этом обычно выпадала большая часть кетона, которую отфильтровывали, а фильтрат подвергали разгонке. Первые фракции содержали смесь первичного спирта и непрореагировавшего альдегида, которая разделялась вытряхиванием с раствором бисульфита. Остаток от перегонки состоял, главным образом, из кетона, который после очистки мог быть присоединен к первой кристаллической фракции.

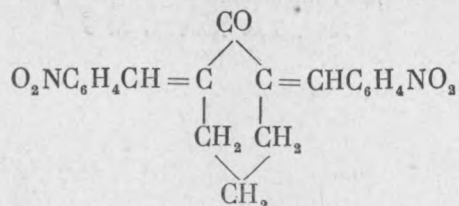
Работая в этих условиях, мы получили следующие результаты.

1. Из 0,1 мол. (8,6 г) циклопентанола с тем. кип. $140,6-140,8$, n_D^{20} 1,4530 и 0,3 мол. (31,8 г) бензальдегида было получено 17,6 г (67,7%) 1,3-добензальциклопентанона с тем. пл. $189-190^\circ$ (тем. пл. смешанной пробы с чистым препаратом та же) и 3,2 г (29,6%) бензилового спирта (тем. пл. *n*-нитробензоата $82,8-84^\circ$).

2. Из 0,2 мол. (20,2 г) циклогексанола с тем. кип. $159-160$, n_D^{20} 1,4655 и 0,6 мол. (63,6 г) бензальдегида было получено 25,9 г (47,3%) 1,3-добензальциклогексанона с тем. пл. $115,5-117^\circ$ (тем. пл. смешанной пробы с чистым препаратом $116-117^\circ$) и 10,5 г (50,9%) бензилового спирта, идентифицированного так же, как в предыдущем случае.

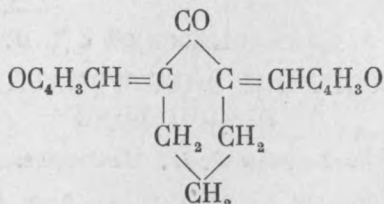
3. Из 0,1 мол. (10 г) циклогексанола с тем. кип. $159-160$, n_D^{20} 1,4655 и 0,3 мол. (45,3 г) *m*-нитробензальдегида мы получили 3,8 г (38,7%) цикло-

гексанола (тем. пл. семикарбозона 165—166°), 3,2 г (8,8%) с тем. пл. 191—



192° (тем. пл. смешанной пробы та же) и 9,56 г (64%) *m*-нитробензильного спирта с тем. кип. 157° (2,5 мм, тем. пл. бензоата 69—69,5°).

4. Из 0,3 мол. (30 г) циклогексанола с тем. кип. 159—160°, n_D^{20} 1,4655 и 0,9 мол. (86,4 г) фурфурола мы получили 14,3 г (28,1%)



с темп. пл. 145,5—146° (тем. пл. смешанной пробы та же) и 9,3 г (32%) фурфурильного спирта (тем. пл. трифенилметилового эфира 139,5—140,5°).

Выше было отмечено, что в изученных нами случаях окислительно-восстановительные реакции сопровождались конденсацией полученного кетона с двумя молекулами альдегида. Естественно было сделать предположение, что роль конденсирующего средства выполнялась при этом магнийгалоидалкоголятом⁹. Нижеследующие опыты подтвердили справедливость нашего предположения.

К смеси, состоящей из 1 мол. циклопентанона и 2 мол. бензальдегида, было прибавлено: 1) 10% магнийгалоидалкоголята циклогексанола, приготовленного по описанному выше способу, 2) 30% того же вещества, 3) 50% того же вещества, 4) 30% магнийгалоидалкоголята бензильного спирта.

После стояния при обыкновенной температуре в продолжение 48 часов, гидролиза разбавленной соляной кислотой, экстракции бензолом, отделения и сушки бензольного слоя, отгонки бензола и невошедших в реакцию компонентов в остатке было получено кристаллическое вещество, загрязненное смолистыми примесями. После очистки оно плавилось при 190° и не давало депрессии тем. пл. в смеси с 1,3-добензальциклопентанонам.

Выход добензальциклопентанона в первом опыте составлял 15,4%, во втором 49,6%, в третьем 47,7%, в четвертом 55,9% от теоретического.

Поступило
29 III 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. R. Edward a. E. Emmet Reid, Journ. Am. Soc., **52**, 3235 (1930).
² Zelinsky, Ber., **41**, 2627. ³ Wallach, Lieb. Ann., **353**, 330. ⁴ Boudroux, C. R., **136**, 458 (1903). ⁵ Bouveault, Bull., (3) **29**, 1051 (1903). ⁶ M. T. Goebel a. C. S. Marvel, Journ. Am. Soc., **55**, 1693 (1933). ⁷ J. Marshall, Journ. Chem. Soc., **105**, 527 (1914); **107**, 509 (1915); **127**, 2184 (1925). ⁸ Meisenheimer, Lieb. Ann., **446**, 76 (1926); см. также Meerwein u. Schmidt, Lieb. Ann., **444**, 221 (1925). ⁹ Grignard et Dubien, C. R., **177**, 299 (1923); Grignard et Fluchaire, A. ch. (10), **9**, 5 (1928); Grignard et Fluchaire, Bull., **35**, 1080 (1924); **39**, 30 (1926).