

Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ

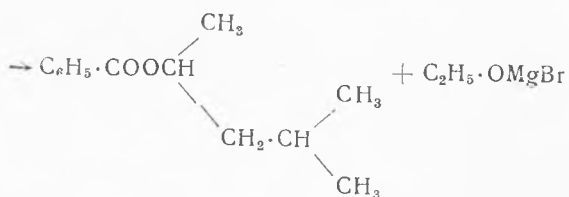
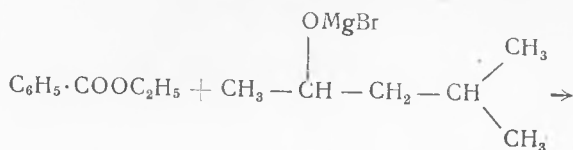
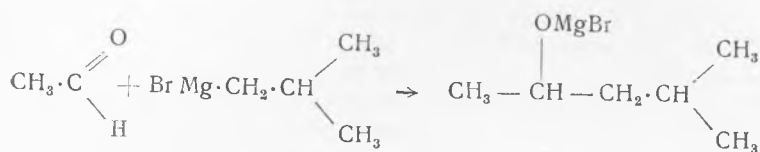
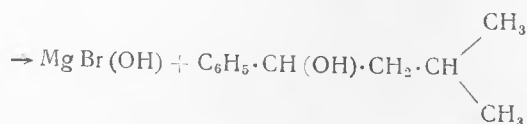
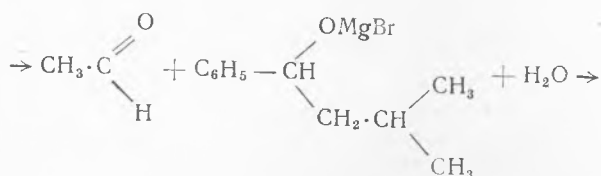
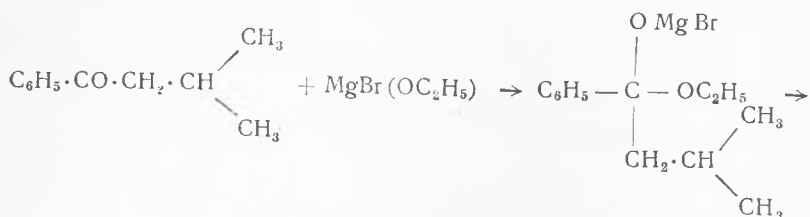
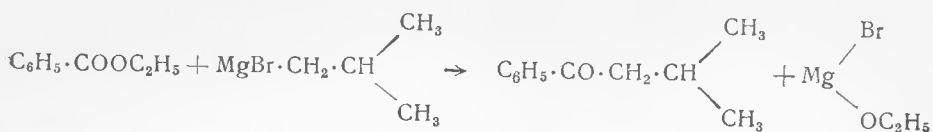
О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАГНИЙ-БРОМ-ИЗОПРОПИЛА С ЭФИРОМ ОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И МАГНИЙ-ХЛОРИЗОБУТИЛА С ЭФИРОМ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

В одной из недавних работ ⁽¹⁾ нами было показано, что при взаимодействии MgBr-изобутила с нормальным масляным альдегидом продукт восстановления — бутиловый спирт — преобладает над изобутил-пропилкарбинолом, а при взаимодействии MgBr-изопропила с бензофеноном получается с высоким выходом бензгидрол. Восстановительное действие как указанных разветвленных, так и нормальных Mg-галоидалкилов констатировано уже на длинном ряде примеров, причем нередко исследователями отмечалось, что соотношение между обычными продуктами реакции и продуктами восстановительных реакций определяется также и структурой радикалов взятых карбонильных соединений ⁽²⁾. В работе А. Д. Петрова и А. Кукановой ⁽³⁾ было показано, что и эфир бензойной кислоты с третичным магний-галоид-алкилом (с третичным Mg-бромбутилом) дает лишь бензгидрол (т. е. продукт восстановления кетона типа R·CO·R, обычно возникающего, как нами было установлено ⁽⁴⁾, при взаимодействии эфиров кислот с третичными и вторичными Mg-галоидалкилами).

В настоящем исследовании было показано, что более активная, нежели бензойная, оксисбензойная кислота реагирует и с вторичным Mg-галоидалкилом по нормальной схеме с образованием третичного спирта.

Реакция между MgBr-изобутилом и эфиром бензойной кислоты уже изучалась ранее П. П. Шорыгиным ⁽⁵⁾, который отметил здесь образование только вторичного спирта — фенил-изобутил-карбинола. Проводя синтез высших алкил-бензолов и их пергидриуров, мы имели повод воспроизвести в большем масштабе реакции взаимодействия эфира бензойной кислоты как с нормальным магний-бромбутилом, так и с магний-бром-изобутилом. Оказалось, что в первом случае образуется только третичный спирт, во втором же, наряду с вторичным, также и третичный (хотя и с низкими выходами, несколько повышающимися при переходе от бромистого к хлористому изобутилу).

Неожиданно интересные результаты показало более близкое изучение вторичного спирта. Он оказался не чистым спиртом (как полагал П. П. Шорыгин), а почти эквимолекулярной смесью его с сложным эфиром бензойной кислоты и метил-изобутил-карбинола. Образование этого последнего сложного эфира нам представляется следствием того, что получающийся в первом этапе гриньярова синтеза кетон может восстанавливаться не только по широко известным схемам, но и под действием Mg-галоид-алкоголята (т. е. по реакции Меервейна—Верлея). А это должно повести к образованию в качестве побочного продукта уксусного альдегида и затем метил-изобутил-карбинола по нижеследующим схемам:



Часть экспериментальная

1. Оксифенил-ди-изопропил-карбинол (Н. Н. Бернер).
 К 24 г Mg в эфире было в течение 7 час. добавлено 123 г $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$.
 По охлаждении в течение 5 час. к полученному реагенту добавля-
 лось 48,5 г растворенного в эфире изобутилового эфира салициловой
 кислоты. По окончании приливания содержимое колбы нагревалось
 2 часа до 40°. Разложение проводилось в обычных условиях. По от-
 гонке эфира оставшаяся густая жидкость была разогнана в вакууме
 11—15 мм.

1-я фр. 30—60° 2 г 3-я фр. 154—157° 15 г
 2-я фр. 127—154° 3 г Остаток 7 г

3-я фракция и остаток закристаллизовались. Они были соединены вместе и после многократной перекристаллизации из лигроина дали однородный кристаллический продукт с т. пл. 114°.

Анализ продукта с т. пл. 114°

I. Навеска 0,00351 г: H₂O 0,00301 г, CO₂ 0,00960 г

II. Навеска 0,00363 г: H₂O 0,00315 г, CO₂ 0,00993 г

III. Навеска 0,1518 г: H₂O 0,145 г, CO₂ 0,1132 г

Найдено %: Н 9,50, 9,70, 9,55; С 74,59, 74,61, 74,63
C₁₃H₂₀O₂. Вычислено %: Н 9,63; С 75,0

Определение гидроксильных групп по Чугаеву—Церевитинову. Навеска 0,1984 г. Выделено CH₄ 44 мл при 23° и 751 мм.

$$V = \frac{273 \cdot 44 \cdot 751}{760 \cdot 296} = 40,0 \text{ мл.}, \quad \% \text{ OH} = \frac{0,0764 \cdot 40}{0,1984} = 15,4$$

C₁₃H₂₀O₂. Вычислено %: OH 16,3.

Определение молекулярного веса криоскопическим методом. Вес бензола 18,71 г. Навеска 0,4378 г. $\Delta t = 0,59$

$$M_{\text{найд}} = 202,2, \quad M_{\text{выч.}} = 208.$$

Наличие в продукте третичной спиртовой группы было подтверждено реакциями Дениже и Венгауза.

2. 5-циклогексил-нонан (Л. Зелигман). Синтез 5-фенил-нонана через соответственный третичный спирт, получавшийся по реакции Гриньяра, был осуществлен нами еще в 1939 г.

В настоящем исследовании был повторен синтез дибутил-фенилкарбинола, причем мы исходили из 2,6 мол. Mg, 2,6 мол. H·C₄H₉Cl и 1,3 мол. C₆H₅·COOC₂H₅. Выход главного продукта реакции, фракции с т. кип. 140—151° при 14 мм, составлял 205 г, или 72%.

Для анализа и дальнейшего изучения была взята узкая фракция с т. кип. 148—150° при 14 мм в количестве 170 г.

Навеска 0,1254 г: CO₂ 0,3748 г, H₂O 0,1230 г

Найдено %: С 81,52; Н 10,74

C₁₃H₂₄O. Вычислено %: С 81,71; Н 10,9

Дегидратация 150 г спирта была осуществлена кипячением его с 0,5 г иода в течение 2 час.

Анализ 5-фенил-нонена-4.

Т. кип. при 760 мм 254—260°, $d_4^{20} = 0,8324$; $n_D^{20} = 1,5049$. Т. застыв. в стекло —70° (условия ОСТ'а для нефтепродуктов).

Гидрирование над Ni Ренэя велось в растворе этилового спирта в автоклаве при температуре 150—180° и давлении 100—110 ат в течение 2,5 час. Полученный нафтеновый (не сульфированный) углеводород имел т. кип. 124—127° при 6 мм, $d_4^{20} = 0,8274$, $n_D^{20} = 1,458$; т. застыв.—78° (стекло). Вязкость в сантистоксах при 0° 8,99, при 20° 5,40, при 50° 3,63.

Навеска 0,1244 г: CO₂ 0,3889 г, H₂O 0,1618 г

Найдено %: С 85,23; Н 14,70

Вычислено %: С 85,71; Н 14,29

3. О взаимодействии Mg-хлор-изобутила с этиловым эфиром бензойной кислоты (С. М. Кондратьева). Синтез проводился как с MgBr-изобутилом, так и с Mg-хлоризобутилом, причем последний дал более высокие выходы продуктов реакции.

Выход в процентах по весу

1 фр. до 240° 2 фр. 240—258° 3 фр. 258—274°

$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$	61	29	2
$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3)_2$	39	37,7	13,4

1-я фракция оказалась исходным этиловым эфиром бензойной кислоты, в 3-й фракции был идентифицирован третичный спирт.

2-ю фракцию, следуя П. П. Шорыгину, мы первоначально приняли за чистый вторичный спирт, фенол-изобутилкарбинол. Однако определение гидроксильных групп по Церевитинову показало, что их содержится лишь 50% от теории в широкой фракции 240—258° и лишь 30% в выделенной узкой фракции с т. кип. 240—245°, указанной для вторичного спирта П. П. Шорыгиным и другими исследователями.

Первоначально мы предположили, что в смеси с вторичным спиртом находятся или кетон фенол-изобутилкетон, или олефин — продукт дегидратации третичного спирта. Опыт, однако, опроверг эти предположения.

3,9 г фракции 240—245° были омылены кипячением в течение 2 час. с 100 см³ 1,5% раствора NaOH. Щелочный раствор был подвергнут перегонке с паром (когобации), причем в первых 10 мл выделилось небольшое количество масла с спиртовым запахом. В дальнейшем из щелочного раствора были выделены кристаллы с т. пл. 121°, не показывавшие депрессии с бензойной кислотой.

Отгон вместе с маслом был обработан хромовой смесью, после чего он снова отгонялся с водяным паром. Выделившееся при этом масло дало с 2,4-динитрофенил-гидразином объемистый оранжевый кристаллический осадок. Перекристаллизованный из спирта он имел т. пл. 95° и, по данным анализа, содержал 19,7% N₂.

Ch. Allen (7) указывает, что 2,4-динитрофенил-гидразин метил-изобутилкетона кристаллизуется в оранжевых кристаллах с т. пл. 95°. Для $(\text{CH}_3)_2 - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 - \text{C} = \text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ вычислено % N₂ 19,5.



Выводы. 1. Впервые получен окси-фенил-диизопропил-карбинол взаимодействием магни-бром-изопропила с изобутиловым эфиром салициловой кислоты.

2. Через третичный спирт фенол-дибутил-карбинол получен 5-фенил-нонен-4 и его гидрированием 5-циклогексил-нонан. Определены физико-химические и технические свойства обоих углеводородов.

3. Показано, что при взаимодействии с эфиром бензойной кислоты MgBr-изобутила, кроме вторичного спирта, фенол-изобутил-карбинола, образуется и близко к нему кипящий эфир бензойной кислоты и метил-изобутил-карбинола.

Дана схема образования этого эфира, представляющая собой дальнейшую детализацию механизма гриньярова синтеза.

Поступило
4 IX 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров и Е. П. Каплан, Изв. АН СССР, ОХН, № 3, 295 (1947).
² P. Sabatier et A. Mailhe, C. R., 141, 298 (1905); S. Stas, Bul. Soc. Belg., 34, 188 (1925); F. F. Blicke and L. D. Powers, J. Am. Chem. Soc., 51, 3378 (1929).
³ А. Д. Петров и А. Куканова, ЖОХ, 7, 2665 (1937).
⁴ А. Д. Петров, К. И. Карасев и М. А. Чельцова, ЖОХ, 6, 522 (1936); А. Д. Петров и Е. Б. Соколова, ЖОХ, 8, 199 (1938).
⁵ P. P. Schorigin, Ber., 40, 3111 (1907).
⁶ А. Д. Петров, А. П. Байданов, Н. Н. Закотин и П. И. Сунцов, ЖОХ, 9, 509 (1939).
⁷ Ch. Allen, J. Am. Chem. Soc., 52, 2955 (1930).