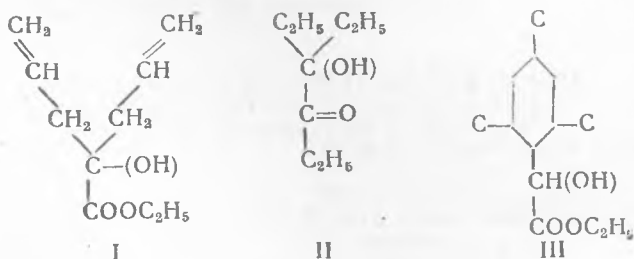


Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и Е. П. КАПЛАН

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ $MgBr$ -*n*-БУТИЛА С ЭФИРОМ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А. М. Зайцев (1) установил, что при действии на этилоксалат Zn и $CH_2=CH-CH_2J$ получается эфир оксикислоты с третичной спиртовой группой I. Между тем, в присутствии Mg под действием галоидаллила образуется двутретичный гликоль — тетрааллилэтандиол (2), а под действием $BrgC_2H_5$ (3) (и при отношении галоидалкила к эфиру кислоты 2 : 1) — эфир оксикислоты с третичной спиртовой группой.

В случае избытка $MgBrC_2H_5$ (отношения этого галоидалкила к эфиру кислоты 4 : 1), как это установил Меервейн (4), главным продуктом реакции является уже кето-спирт II, представляющий собой предпоследний этап нормальной схемы синтеза.



Интересно отметить, что в случае вторичного галоидалкила ($MgBr$ -циклогексила) у Гаурке и Марвель (5) и при отношении галоидалкила к эфиру 4 : 1 получался эфир спиртокислоты, т. е. продукт того же типа, который в случае $MgBrC_2H_5$ получался при недостатке этого реагента.

Галоидалкил с еще большими пространственными трудностями — $MgBr$ -мезитил, как показал И. И. Лапкин (6), дает уже в качестве главного продукта вторичную спиртокислоту III — 2,4,6-триметилминдальную. Также вторичную спиртокислоту дает в качестве главного продукта, как показала В. И. Егорова (7), $MgBr$ -третичный бутил.

До конца (до двутретичных гликолей) проходил синтез в случае галогенидов малых пространственных трудностей (CH_3Br (8), C_6H_5Br (9)), а также галоидалкилов, активированных наличием кратных связей ($Brg-C-C=C$ (2), $Brg-C\equiv C-C_6H_5$ (10), $Brg-C\equiv C-CH_3$ (11)).

Приведенные примеры говорят о пониженной реакционной способности галоидалкилов в отношении Zn по сравнению с Mg , а также о наличии пространственных трудностей у эфиров щавелевой кислоты — больших, нежели у ее высших гомологов.

Взятый в нашем исследовании MgBr-*n*-бутил, обладающий, очевидно, большими пространственными трудностями, чем этил, но меньшими, чем третичный бутил, дал смесь двух продуктов: эфира третичной спиртокислоты (главный продукт) и кето-спирта с третичной спиртовой группой.

Таким образом, по пространственным трудностям радикал *n*-бутил в отношении эфира щавелевой кислоты близок к вторичному радикалу — циклогексилу. Следовательно, решающее значение для направления гриньярова синтеза и образования тех или иных продуктов имеет не столько принадлежность радикала к категории первичных или вторичных и третичных, сколько пространственные затруднения радикалов и их прочность.

Экспериментальная часть

Опыт 1. Гриньяров реактив был приготовлен из 250 г *n*-бутилбромид, 40 г Mg и 300 см³ абсолютного эфира при 10—13°. Этилосалат в количестве 65 г (растворенный в 100 см³ эфира) добавлялся при 3—5°. После разложения * продукта реакции и отгонки эфира были выделены фракции: I—200—250°—15 г и II—250—270°—50 г. Эти фракции были омылены 7% спиртовым раствором КОН, и нейтральные продукты огогнаны с перегретым паром.

Соли кислот после выпаривания были разложены HCl, и свободные кислоты экстрагированы эфиром. После этого кислоты обработкой раствором соды были переведены в Na-соли кислот, а эти последние действием CaCl₂ — в кальциевые соли. Кальциевая соль щавелевой кислоты в воде не растворима, оксикислот — растворима. Обработкой кальциевых солей водой с последующими фильтрацией, разложением соли H₂SO₄ и т. д. было получено 10 г свободной оксикислоты с т. пл. 162°.

4,953 мг вещества: 11,423 мг CO₂; 4,591 мг H₂O

4,678 мг вещества: 10,819 мг CO₂; 4,520 мг H₂O

Найдено %: C 62,88, 63,82; H 10,38, 10,60

C₁₀H₂₀O₃. Вычислено %: C 63,82; H 10,60

Кислотное число:

Навеска 0,0685 пошло КОН 0.0323N 39.5 см³.

Найдено кислотное число 298

Вычисленный молекулярный вес 188

Анализ серебряной соли α,α-оксибутилкапроновой кислоты

0,1812 г соли, 0,0671 г Ag

Найдено %: Ag 37,2

C₁₀H₁₈O₃Ag. Вычислено %: Ag 36,56

Выделенная кислота является α,α-оксибутилкапроновой кислотой, по видимому, полученной впервые.

Нейтральный продукт имел т. кип. 250—265°; $n_D^{20} = 1,4450$; $d_4^{20} = 0,8718$.

Навеска 4,010 мг: 4,478 мг H₂O, 11,138 мг CO₂

Найдено %: C 74,20; H 12,26

C₁₄H₂₈O₂. Вычислено %: C 73,68; H 12,97

Определение % OH по Церевитинову:

Навеска 0,1526 г, T = 28°, p = 746 мм, V_{сн₄} = 15,5 см³

Найдено %: OH 6,8

C₁₄H₂₈O₂. Вычислено %: OH 7,3

* При разложении Mg-органического соединения HCl выделялся слезоточивый газ; при разложении хлористым аммонием выделения такого газа не наблюдалось.

Был получен для этого соединения и 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 108°.

Таким образом, это соединение является 5,5-оксибутилдеканом-6.

В опыте № 2 при соотношении гриньярова реагента к оксалату 2:1 была получена только α, α -оксибутилкапроновая кислота.

В опыте № 3, проводившемся по Барбье, и в опыте № 4 (с добавкой CoCl_2) были получены те же результаты, что и в опыте № 1.

Поступило
10 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Зайцев, ЖРХО, 8, 341 (1876). ² А. М. Куришко, Зап. Ин-та химии Укр. АН, 4, в. 4, 481 (1938). ³ Н. Herworth, J. Chem. Soc., No. 684, 1207 (1919). ⁴ Н. Meerwein, Lieb. Ann., 419, 152 (1919). ⁵ С. G. Gauerke and C. S. Marwel, J. Am. Chem. Soc., 4, 1178 (1928). ⁶ И. И. Лапкин, ЖОХ, 16, 721 (1946). ⁷ В. И. Егорова, ЖРФХО, 41, 1454 (1909). ⁸ M. Valeur, C. R., 132, 833 (1901). ⁹ M. Valeur, C. R., 136, 694 (1905); 139, 480 (1908). ¹⁰ F. J. Wilson and W. N. Hyslop, J. Chem. Soc., 125, 1556 (1924). ¹¹ Ж. Иоцич, ЖРФХО, 1494 (1910).