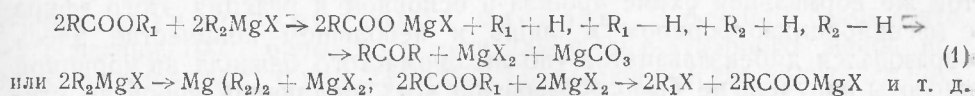


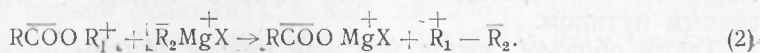
Член-корреспондент АН СССР А. Д. ПЕТРОВ и П. С. БАТАЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МАГНИЙБРОММЕЗИТИЛА С ЭФИРАМИ НОНИЛОВОЙ И КОРИЧНОЙ КИСЛОТ

В исследованиях В. И. Егоровой (1), Е. Д. Венус (2), А. Д. Петрова с сотр. (3) было показано, что при взаимодействии пространственно трудных галоидалкилов (третичного хлористого бутила, третичного амила с эфирами двухосновных кислот) реакция не доходит до конца (до образования гликолей), а останавливается на стадии образования дикетонов или других промежуточных продуктов синтеза. При взаимодействии с эфирами одноосновных кислот эти галоидалкилы или также дают промежуточные продукты нормального синтеза (кетоны типа $RCOR_1$) или, при эфирах высокомолекулярных кислот, реакция проходит уже совсем по иной схеме — в сторону кетонов типа $RCOR$. Образование этих последних одним из нас (4) было представлено уравнением:



По аналогичной схеме Арнольд с сотр. (5) изображают образование углеводородов, наблюдавшихся ими на примере некоторых пространственно трудных карбонильных соединений:

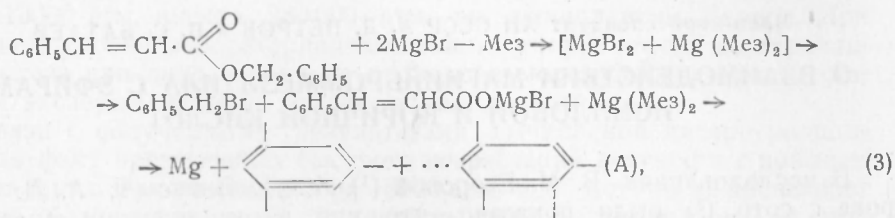


Представлялось интересным исследование взаимодействия с эфирами кислот также и такого пространственно трудного, но более активного, нежели третичный бутил, галоидарила, как магнийброммезитилен. И. И. Лапкин (6) при взаимодействии этого галоидарила с эфиром шавелевой кислоты получил димезитил-дикетон. Следует отметить, что в случае более активного эфира бензойной кислоты И. И. Лапкину (7) удалось под действием Mg-броммезитилена получить фенил-2,4,6-триметилфенилкетон, в то время как мы (8) под действием на этот эфир Mg-бромтретичного бутила получили лишь бензгидрол. При взаимодействии Mg-броммезитилена с эфиром нониловой кислоты нами получен, очевидно по уравнению (1), диоктилкетон, т. е. тот же продукт, который образуется и при действии бромтретичного бутила, только выход был несколько меньше (около 20%).

Особенно интересным представлялось изучение взаимодействия этого же галоидарила с характеризующимся повышенной реакционной способностью эфиром коричной кислоты, тем более, что этот эфир, реагируя в положении 1—2 с галоидалкилами, с Mg-бромфенилом

взаимодействует в положении 1—4 и образует эфир дифенилпропионовой кислоты.

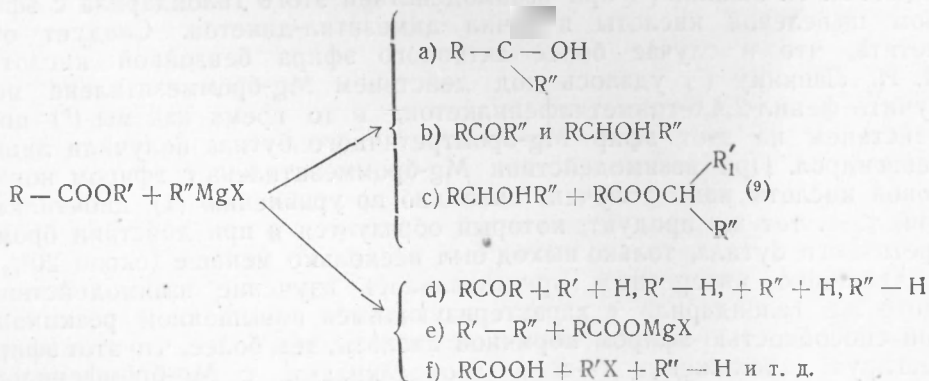
Опыт показывает нам, что в случае Mg-броммезитила реакция протекает по иной схеме и, в отличие от $MgBrC_6H_5$, присоединение в положение 1—4 здесь не имеет места. Был найден кетон типа $RCOR$ (дибензальацетон), но в небольшом количестве. Главными же продуктами реакции магнийброммезитила с бензиловым эфиром коричной кислоты оказались: свободная коричная кислота, бромистый бензил и смола. Реакция эта, повидимому, может быть представлена близким к ур-нию (1) ур-нием (3):



в котором магнийгалоидарил, находясь в равновесии с $MgBr_2$ и $Mg(Me_3)_2$, реагирует лишь с $MgBr_2$, что влечет за собой постепенный сдвиг равновесия в сторону последнего. Образующийся из $Mg(Me_3)_2$ свободный ароматический бирадикал А превращается в смолу; этим и отличается распад магнийброммезитила от распада Mg-бромтретичного бутила, при котором образуются лишь газообразные олефиновые и парафиновые углеводороды. Интересно отметить, что в прежде изученной нами реакции бензилового эфира коричной кислоты с магнийбром-*n*-бутилом был получен третичный спирт и бензиловый спирт (не бромистый бензил!), т. е. реакция шла по нормальной схеме. По той же нормальной схеме прошла в основном и реакция этого эфира с магнийбромизопропилом и лишь в небольшом количестве здесь образовался дибензальацетон (но ни бромистого бензила, ни коричной кислоты получено не было; образование этих соединений, вероятно, стимулируется как радикалом мезитила, так и использованной в синтезе с ним повышенной температурой).

Полученные результаты свидетельствуют о большом сходстве реакций эфиров разнообразных одноосновных кислот с магнийброммезитилом с реакциями аналогичных эфиров кислот с магнийгалоидтретичным бутилом.

Таким образом, взаимодействие между эфиром кислоты и магнийгалоидалкилом (арилом) в зависимости от строения исходных радикалов: R , R' , R'' и отчасти от условий может протекать в различных направлениях — в сторону третичных спиртов (или кетонов типа $RCOR''$ и вторичных спиртов), в сторону сложных эфиров



— новообразовавшихся вторичных спиртов, в сторону симметричных кетонов с радикалами, отвечающими радикалу взятой кислоты, или в сторону углеводов, наконец, в сторону свободных кислот и галоидалкилов. Три последних направления, обуславливаемые пространственно трудными компонентами и близкие по механизму реакции, удобно представляются ионными схемами.

Экспериментальная часть

1. О взаимодействии бромистого мезитила с этиловым эфиром щавелевой кислоты в присутствии натрия. Этиловый эфир щавелевой кислоты и бромистый мезитил, взятые в отношении 1 моль:4 моля, приливались вместе к натрию. Реакция велась один раз в диизоамиловом эфире, второй раз в изооктане. Она начиналась после подогревания при температуре 85—95°, о чем можно было судить по изменению цвета металлического натрия сначала в желтый, затем в оранжевый и, наконец, в грязно-зеленый цвет. Для того чтобы реакция не стала слишком бурной, необходимо следить, чтобы температура не повышалась выше 130°. По окончании реакции проводился гидролиз и продукты реакции экстрагировались эфиром. Было установлено, что взятые компоненты почти не взаимодействуют; с выходом менее 1% были получены из смолистого остатка золотисто-оранжевые иголки с т. пл. 120—121°, *M* найд. 308,4. Для $C_{20}H_{22}O_2$ *M* выч. 294.

Элементарный анализ

Навеска	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
3,205	9,655	2,160	82,19	7,54
4,010	12,045	2,780	81,97	7,77
Вычислено для C ₂₀ H ₂₂ O ₂			81,63	7,48

2. О взаимодействии магний броммезитила с этиловым эфиром нониловой кислоты. В реакцию было взято 12 г магния, 100 г бромистого мезитила и 90 г этилового эфира нониловой кислоты с т. кип. 226—228°. Гриньяров реагент получался после протравливания магния иодистым метилом медленным приливанием в течение 8 час. галоидарила. К этому реагенту, охлажденному смесью льда и соли, также в течение 8 час. добавлялся эфир нониловой кислоты, после чего реакционная смесь была оставлена на несколько дней. Разложение проводилось в обычных условиях. После отгонки эфира и первой фракции с т. кип. до 228°, было получено 66 г высококипящего остатка темнокрасного цвета. Из него была выделена перегонкой при атмосферном давлении в количестве 15 г фракция с т. кип. 250—253°, оказавшаяся, как будет показано в дальнейшем, диоктилкетон, и смолистый остаток — продукт разложения магнийброммезитила. Фракция 250—253° через сутки превратилась в пропитанную маслом кристаллическую массу, которая была отжата на пористой тарелке. Кристаллы перекристаллизовывались из смеси ацетона и метилового спирта, взятых в отношении 1:4, и высушивались в эксикаторе над P₂O₅. Т. пл. кристаллов 48,5—49,5°. Присутствие кетогруппы было доказано образованием оксима.

Анализ вещества с т. пл. 48,5—49,5°

Найдено: *M* 263,2

Для C₁₇H₃₄O. Вычислено: *M* 254

Элементарный анализ

Навеска	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
3,780	11,200	4,500	80,86	13,02
3,400	10,050	4,000	80,67	13,16
Вычислено для C ₁₇ H ₃₁ O			80,31	13,38

3. О взаимодействии магний броммезитила с бензильным эфиром коричной кислоты. Так как ранее, при про-

ведении реакции между магниибромтретичным бутилом и разнообразными эфирами кислот, мы наблюдали увеличение выхода кетонов типа RCOR при повышении температуры реакции (при замене эфира толуолом), а выход дибензальацетона при взаимодействии бензилового эфира коричной кислоты с магниибромизопропилом в эфире был мал, то мы решили данную реакцию провести в толуоле.

Наши ожидания оправдались не вполне точно. Выход дибензальацетона и здесь был малым, а главными продуктами реакции оказались свободная коричная кислота и бромистый бензил.

В реакцию было взято 10,4 магния, 80 г бромистого мезитилена и 150 г бензилового эфира коричной кислоты. После проведения реакции в этиловом эфире этот последний был отогнан и заменен сухим толуолом. После этого реакционная смесь нагревалась еще в течение 18 час. при температуре кипения толуола. Гидролиз производился водой, слегка подкисленной соляной кислотой, а продукты реакции экстрагировались эфиром. Уже в процессе разложения магнииорганического комплекса было обнаружено едкое действие продуктов реакции. По отгонке толуола в остатке выпали в количестве 25 г кристаллы. Эти кристаллы были отфильтрованы и перекристаллизованы из смеси петролейного эфира с дихлорэтаном. Они имели т. пл. 133,5—134,5° и, по данным титрования, представляли собой коричную кислоту.

Анализ кристаллов с т. пл. 133,5—134,5°

Найдено: M 156,0

Для $C_9H_8O_2$. Вычислено: M 148,0

Элементарный анализ

Навеска	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
13,35	35,76	6,54	73,10	4,41
11,50	30,72	5,11	72,90	5,48

Проба смешения с чистой коричной кислотой депрессии не показала. Жидкая часть продукта реакции, оставшаяся по отделении кристаллов, перегонялась в вакууме, при 2 мм при 58—62°, и под атмосферным давлением при 190—200°. Продукт представлял тяжелую жидкость с уд. весом 20/4—1,3842. По литературным данным, уд. вес чистого бромистого бензила 1,438. В результате его омыления был получен бензиловый спирт с т. кип. 203—204°. Из смолистого остатка, полученного после удаления коричной кислоты и отгонки бромистого бензила, было выделено перекристаллизацией из этилового спирта 0,4 г лимонно-желтых иголочек с т. пл. 111—112°.

Найдено: M 242,0

Для $C_{17}H_{14}O$. Вычислено: M 234,1

Элементарный анализ

Навеска	CO ₂	H ₂ O	% C	% H
4,135	13,115	2,275	86,55	6,15
6,641	21,032	3,655	86,41	6,16
Вычислено для $C_{17}H_{14}O$			87,18	5,98

Проба смешения с чистым ранее полученным дибензальацетоном депрессии не показала.

Поступило
21 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Егорова, ЖРФХО, 41, 1454 (1909). ² Е. Д. Венус, ЖРФХО, 46, 1332 (1914). ³ А. Д. Петров и П. С. Санин, ЖОХ, 8, 195 (1938); 9, 2199 (1939). 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); А. Д. Петров и Н. А. Рослова, ЖОХ, 10, 973 (1940). ⁵ R. T. Arnold and R. W. Liggett, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 2875 (1942); 67, 333 (1945); R. T. Arnold and S. Searles, *ibid.*, 71, 2021 (1949); см. также L. F. Fiser and H. Heiman, *ibid.*, 64, 376 (1942). ⁶ И. И. Лапкин, ЖОХ, 16, 721 (1946). ⁷ И. И. Лапкин, ЖОХ, 17, 1339 (1947). ⁸ А. Д. Петров и А. И. Куканова, ЖОХ, 7, 2665 (1937). ⁹ А. Д. Петров, ДАН, 63, № 1 (1948).