

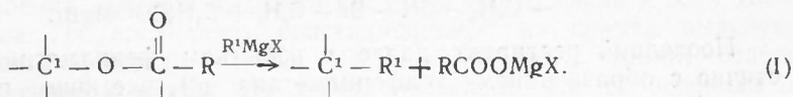
К. Г. МИЗУЧ и Ц. М. ГЕЛЬФЕР

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФЕНИЛМАГНИЙБРОМИДА
С ГАЛОИДМЕТИЛОВЫМИ И α -БРОМБЕНЗИЛОВЫМ
ЭФИРАМИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 8 XII 1949)

Большинство реакций эфиров карбоновых кислот с магнийорганическими соединениями характеризуется взаимодействием магнийорганического реагента с углеродным атомом карбонила и отщеплением спиртового остатка сложного эфира. Такое течение реакции свойственно столь большому числу эфиров карбоновых кислот, что его можно считать общим для этого типа соединений.

Однако по мере дальнейшего изучения эфиров накапливаются факты и о других возможных направлениях этой реакции (¹⁻³), в том числе и о взаимодействии магнийорганических соединений не у углерода карбонила, а у отмеченного на схеме (I) C¹-атома, с одновременным отщеплением остатка карбоновой кислоты:



В одних случаях реакция по схеме (I) может быть преобладающей, в других она наблюдается только как сопутствующая, при обычном образовании третичных спиртов по схеме Гриньяра. Существуют различные предположения о возможном механизме этого направления реакции (^{4, 6}).

С нашей точки зрения, для простейших случаев эфиров уксусной и бензойной кислот это направление вызывается далеко идущим разрыхлением октета электронов у C¹-атома, обусловленным одновременным воздействием на C¹-атом нескольких электрофильных атомов или групп, одним из которых естественно является кислород эфира. Такое влияние на C¹-атом в определенных условиях оказывают остаток этилена (^{4, 5}), накопление у C¹-атома трех фенильных групп (^{6, 3}), дибензпиррильный остаток (⁷).

В настоящей работе нами изучалось действие фенилмагнийдбромидом на галоидметилвые и α -бромбензильвые эфиры бензойной кислоты с целью выяснения влияния атома галоида, находящегося у C¹-углерода, на возможность протекания реакции по схеме (I).

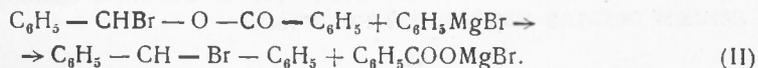
Реакция проводилась в эфирной среде, с избытком фенилмагнийдбромидом, отфильтрованного от магния. Для уменьшения протекания побочных процессов и для получения более чистых веществ температуру реакции при приливании раствора эфира к фенилмагнийдбромиду наружным

охлаждением поддерживали в интервале 0—5°, и только для завершения реакции смесь подвергали непродолжительному кипячению.

Было найдено, что продуктами взаимодействия фенолмагнийбромида с хлорметил- и бромметилбензоатами являются выделенные с хорошими выходами бензиловый спирт и трифенилкарбинол. Бензойная кислота и дифенилметан, предполагаемые продукты реакции по схеме (I), не были обнаружены даже в следах. Таким образом, можно считать установленным, что наличие атома хлора или брома в метильной группе эфира не оказывает достаточно сильного электрофильного действия на С¹-атом, чтобы обусловить возможность протекания реакции по схеме (I).

Иная картина наблюдалась при замене в молекуле бромметилбензоата водорода бромметильной группы на фенильный остаток. В этом случае в выделенных продуктах реакции, наряду с бензгидролом (43,5% теории) и трифенилкарбинолом (60%), были найдены бензойная кислота (12,6%), трифенилметан (10,4%) и тетрафенилэтан (11%).

При рассмотрении полученных результатов необходимо учесть, что, по данным Адамса (8), галоидметилловые и α-бромбензиловые эфиры карбоновых кислот в некоторых реакциях ведут себя как смеси соответствующих альдегидов и галоидангидридов кислот. По этой причине наличие среди продуктов реакции бензойной кислоты само по себе еще не может служить безупречным доказательством (как это принимают в случае других сложных эфиров) течения реакции по схеме (I), так как ее образование всегда может быть отнесено за счет последующих побочных реакций бензоилбромида. Правда, такое предположение маловероятно в условиях работы с избытком магнийорганического соединения. Однако образование наряду с бензойной кислотой трифенилметана свидетельствует о наличии реакции, протекающей по схеме (I). Первоначальными продуктами взаимодействия должны быть бензойная кислота и дифенилбромметан:



Последний реагирует далее с избытком фенолмагнийбромида, частично с образованием трифенилметана (9), частично превращаясь в тетрафенилэтан (10).

В настоящий момент еще трудно решить, является ли образование значительных количеств бензгидрола и трифенилкарбинола результатом первоначального взаимодействия фенолмагнийбромида с карбонильной группой α-бромбензилбензоата или иного течения реакции. При этом необходимо принять во внимание возможность параллельного взаимодействия лабильного атома брома α-бромбензилбензоата с фенолмагнийбромидом, приводящего к промежуточному образованию бензойного эфира бензгидрола.

Так же как и изученный Г. Л. Стадниковым бензиловый эфир (1), бензойный эфир бензгидрола реагирует с фенолмагнийбромидом по общепринятой для сложных эфиров схеме. Поставленные нами опыты показали, что при применении избытка фенолмагнийбромида основными продуктами реакции являются трифенилкарбинол и бензгидрол.

Экспериментальная часть

Взаимодействие фенолмагнийбромида с хлорметилбензоатом. К охлажденному раствору фенолмагнийбромида, приготовленному из 2,9 г магния, 18,8 г бромбензола в 30 мл эфира, прибавили 4,25 г хлорметилбензоата (т. кип. 111—113° при 9 мм) в 30 мл эфира, с такой скоростью, чтобы температура не превышала +5°.

После часового стояния во льду реакционную смесь нагревали при слабом кипении в течение 30 мин., вновь охладили и обработали насыщенным раствором хлористого аммония. Отогнали эфир и реакционную массу подвергли перегонке с паром. Водный погон, содержащий масло и твердое вещество, проэкстрагировали эфиром. Из высушенной эфирной вытяжки получено 1,5 г дифенила и 3,3 г масла. При перегонке масла под вакуумом выделено 2,5 г бензилового спирта, перегонявшегося при 97—100° при 15 мм (92% теории). Бензиловый спирт был дополнительно идентифицирован в виде бензилового эфира 4-нитробензойной кислоты (т. пл. 81,5—82,5°).

Из остатка после перегонки с паром (6,2 г) кристаллизацией из спирта выделили 5,95 г трифенилкарбинола с т. пл. 160,2—161,4° (91,5% теории).

Фильтрат, после отделения трифенилкарбинола, подкислили соляной кислотой и раствор проэкстрагировали эфиром. После испарения высушенной эфирной вытяжки бензойная кислота не была обнаружена.

Взаимодействие фенилмагниибромида с бромметилбензоатом. Взято 4,7 г магния, 30,2 г бромбензола и 8,6 г бромметилбензоата (т. кип. 135—137° при 18 мм). Опыт проведен, как описано выше. Из водного погона выделено 1,0 г дифенила и 4,1 г масла. Из последнего перегонкой под вакуумом выделено 3,7 г бензилового спирта (86% теории). Из остатка после перегонки с паром (9,7 г) выделено 9,1 г трифенилкарбинола с т. пл. 160,2—162,4° (87,5% теории).

В фильтрате, после отделения трифенилкарбинола, бензойная кислота не была обнаружена.

Взаимодействие фенилмагниибромида с α -бромбензиловым эфиром бензойной кислоты. Взято 4,7 г магния, 30,2 г бромбензола и 11,64 г α -бромбензилбензоата (т. пл. 69—70°). Синтез проведен, как описано выше. Реакционную смесь разложили хлористым аммонием и экстрагировали эфиром.

При испарении эфирной вытяжки получено 10,4 г масла и 6,6 г твердого вещества. Из последнего кристаллизацией из спирта выделено 6,2 г трифенилкарбинола с т. пл. 160,2—161,6° (60% теории). Масло (10,4 г) перегнали с паром. Из погона выделено 1,6 г дифенила и 2,8 г бензидрола (после перекристаллизации из петролейного эфира 2,3 г с т. пл. 66,6—68°).

Остаток от дистилляции с паром был подвергнут фракционированной перегонке под вакуумом. Кристаллизацией соответствующих фракций и остатка от вакуум-перегонки были выделены:

0,9 г бензидрола с т. пл. 67—68,2° (из петролейного эфира); всего очищенного кристаллизацией бензидрола получено 3,2 г (43,5%);

1,0 г трифенилметана с т. пл. 90—91° (из спирта; 10,4% теории); вещество было идентифицировано по пробе смешения с чистым трифенилметаном;

1,47 г тетрафенилэтана с т. пл. 209,6—210,6° (из уксусной кислоты; 11% теории).

Из оставшегося после экстракции эфиром слабо щелочного водного раствора после подкисления было выделено 0,61 г бензойной кислоты с т. пл. 120—121° (12,6% теории).

Взаимодействие фенилмагниибромида с бензойным эфиром бензидрола. Взято 1,76 г магния, 12,3 г бромбензола и 5,76 г бензидрилбензоата. Синтез проведен, как описано выше. Реакционную смесь после обработки хлористым аммонием экстрагировали эфиром. При испарении эфирной вытяжки получено 6,9 г масла и 4,10 г трифенилкарбинола с т. пл. 160,6—161,8°. Масло перегнали с паром. Из погона выделено 0,9 г дифенила и 3,25 г бензидрола с

т. пл. 66—67,2° (из петролейного эфира; 88,2% теории). В остатке после перегонки с паром дополнительно найдено 0,63 г трифенилкарбинола (т. пл. 160,2—161,2°); всего трифенилкарбинола получено 4,73 г, или 90,9% теории. В оставшемся после экстракции эфиром водном растворе бензойная кислота не была обнаружена.

Государственный научно-исследовательский
институт органических полупродуктов и
красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
8 XII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Л. Стадников, Аномалии реакции Гриньяра, Одесса, 1916; *Ber.*, **57**, 1 (1924).
² А. Д. Петров, Изв. АН СССР, сер. хим., № 2, 347 (1938); Синтез и изомерные превращения алифатических углеводородов, 1947. ³ Ch. Hauser, P. Saperstein and J. Shivers, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **70**, 606 (1948). ⁴ R. Arnold, H. Bank and W. Liggett, *ibid.*, **63**, 3444 (1941); **64**, 2875 (1942); **67**, 337 (1945). ⁵ H. Gilman et J. Robinson, *Bull. Soc. Chim.*, (4), **45**, 636 (1929). ⁶ L. Fieser and H. Neumann, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **64**, 376 (1942). ⁷ К. Г. Мизуч, *ЖОХ*, **16**, 1471 (1946). ⁸ R. Adams and E. Volweiler, *Journ. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1732 (1918); **43**, 651 (1921). ⁹ F. Bodroux, *C. R.*, **161**, 131 (1915). ¹⁰ Ф. Рунге, *Магнийорганические соединения*, 1937, стр. 26.