

Г. П. МИКЛУХИН

## НОВЫЕ РЕАКЦИИ УКСУСНОКИСЛОГО СВИНЦА

(Представлено академиком В. М. Родионовым 6 V 1950)

При исследовании обменных реакций между солями уксусной кислоты и тяжелой водой мною было обнаружено, что атомы водорода различных солей обладают различной способностью к обмену <sup>(1)</sup>. Так, уксуснокислые соли натрия, кальция и бария, как и уксусная кислота обмениваются очень трудно. Наоборот, соли кадмия, ртути и особенно свинца сравнительно легко обменивают атомы водорода на дейтерий воды.

1. Следовало предположить, что такое изменение подвижности атомов водорода групп  $\text{CH}_3$  должно проявляться не только при реакциях изотопного обмена, но и при ряде других процессов. Выяснению этого вопроса и посвящена первая часть настоящего исследования.

Хорошо известно, что различные соединения, содержащие подвижные атомы водорода, способны конденсироваться с альдегидами. Учитывая это, мы сделали попытку сконденсировать различные уксуснокислые соли с бензойным альдегидом. В согласии с литературными данными <sup>(2)</sup> было найдено, что уксуснокислый натрий при  $180\text{--}200^\circ$  с этим альдегидом не реагирует. Наоборот, уксуснокислый свинец конденсируется с ним легко, образуя при указанной температуре коричную кислоту примерно с 50% выходом.

Несмотря на сравнительно высокую подвижность атомов водорода уксуснокислой ртути при реакциях изотопного обмена, эта соль с бензойным альдегидом коричной кислоты не образует. Уксуснокислый кадмий в реакцию конденсации вступает, но коричная кислота образуется с незначительным выходом. Причины, вызывающие различие в поведении этих солей, обладающих достаточно реакционными атомами водорода при реакции с бензойным альдегидом, должны быть выяснены в дальнейшем.

Конденсация уксуснокислого свинца с бензойным альдегидом осуществляется следующим образом. Смесь  $\text{Pb}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2$ , высушенного в вакууме (7—10 мм) при  $140\text{--}150^\circ$  со свежеперегнанным бензойным альдегидом, в запаянной стеклянной ампуле, нагревалась в печи с автоматической регулировкой температуры. При  $180^\circ$  смесь разжижается и после нескольких встряхиваний гомогенизируется в течение 1,5—2 часов. После нагревания ампула вскрывалась, содержимое ее (густая светлокоричневая масса) переносилась в воду и непрореагировавший бензальдегид отгонялся с водяным паром. К остатку прибавлялась соляная или серная кислота и смесь несколько раз извлекалась бензолом. Бензольный экстракт отделялся и высушивался сернокислым магнием. После отгонки бензола остаток растворялся в 10% КОН, нерастворимые примеси отделялись фильтрованием и фильтрат осаждался соляной кислотой.

Выделяющаяся сырая коричная кислота перекристаллизовывалась из воды, подкисленной  $\text{HCl}$ , в присутствии обесцвечивающего угля.

Многочисленные опыты, предпринятые с целью отыскания условий, при которых достигается оптимальный выход коричной кислоты, привели к следующим выводам.

1) При  $180\text{--}190^\circ$  реакция заканчивается за 6—8 часов. Увеличение времени нагревания до 24 часов несколько снижает выход коричной кислоты. При температуре  $140\text{--}145^\circ$  смесь в ампуле находится в жидком состоянии, но гомогенизация не происходит даже через 67 часов. Выход коричной кислоты при этом снижается.

2) На 1 моль альдегида следует брать 0,6—0,8 моля сухой соли. Уменьшение количества соли снижает выход, увеличение выхода не изменяет.

3) Прибавление к реагирующей смеси уксусной кислоты уменьшает выход продукта реакции. Добавление уксуснокислого натрия выхода кислоты во всяком случае не увеличивает. Вероятно, в присутствии пиридина выход лучше.

Вторая серия опытов отличалась от описанной выше тем, что нагревание реагирующей смеси производилось в колбе, снабженной обратным холодильником. Смесь защищалась от влаги трубкой с  $\text{CaCl}_2$  и нагревалась в солевой бане при  $200\text{--}220^\circ$  (термометр в бане).

Выделение коричной кислоты, образующейся при реакции, производилось либо растворением ее в бензоле, как это описано выше, либо извлечением кипящей водой. В последнем случае свинец предварительно осаждается серной кислотой в виде сульфата. Полученные данные согласуются с результатами первой серии опытов. При  $200\text{--}220^\circ$  реакция заканчивается за 3—4 часа.

При указанных выше оптимальных условиях из 10 г бензойного альдегида получается 6,5—7,0 г перекристаллизованной коричной кислоты с т. пл.  $132\text{--}133^\circ$ . Из этой коричной кислоты была получена гидрокоричная кислота, обладающая обычными для этого соединения константами.

По описанному выше методу из *m*-нитробензойного альдегида и уксуснокислого свинца была получена *m*-нитрокоричная кислота\*.

Кроме препаративного интереса, заключающегося в том, что при описанном методе получения коричных кислот отпадает необходимость в применении уксусного ангидрида, обычно необходимого при синтезе ненасыщенных кислот по Перкину, полученные здесь данные могут быть использованы и для выяснения некоторых деталей механизма этой, столь часто применяемой реакции.

Как известно, до настоящего времени не были представлены однозначные данные о том, конденсируются ли альдегиды при реакции Перкина с солью кислоты или с ее ангидридом. Вероятно, данные, полученные в этом исследовании, лишают этот многолетний спор принципиального интереса, так как указывают на то, что с различными солями процесс должен протекать различно. Действительно, следует предположить, что если уксуснокислый свинец, обладающий подвижными атомами водорода, конденсируется с бензальдегидом в отсутствие уксусного ангидрида, то и в смеси с ним он также должен образовывать коричную кислоту.

Возможно, что одновременно коричная кислота будет получаться и за счет конденсации альдегида с ангидридом, и преимущественное направление процесса можно будет определить только после сравнения подвижности атомов водорода уксуснокислого свинца и уксусного ангидрида. С другой стороны, при применении смеси уксусного ангидрида и уксуснокислого натрия коричная кислота, безусловно, образуется из

\* В проведении этого синтеза принял участие Б. Груз

первого соединения, так как подвижность атомов водорода в натриевой соли недостаточна для осуществления конденсации.

2. Описанная выше реакция уксуснокислого свинца с бензойным альдегидом, как и подвижность атомов водорода этой соли при реакциях водородного обмена <sup>(1)</sup> указывают на то, что уксуснокислый свинец, в отличие, например, от уксуснокислого натрия, приближается по подвижности атомов водорода к чисто органическим соединениям типа  $\text{CH}_3\text{COR}$ : уксусноэтиловому эфиру ( $\text{R} = \text{OC}_2\text{H}_5$ ), уксусному ангидриду ( $\text{R} = \text{OOCCH}_3$ ) и др., также вступающим как в реакции изотопного обмена, так и во всевозможные реакции конденсации.

Известно, однако, что указанные производные уксусной кислоты характеризуются склонностью к реакциям, сопровождающимся отщеплением групп R. При этих последних они служат ацетилирующими средствами, способными вводить группу  $\text{OCCN}_3$  в подходящие соединения (амины и др.).

Представляло, очевидно, интерес, выяснение способности уксуснокислого свинца также и к реакциям подобного рода.

Опыты, проведенные с этой целью, показали, что уксуснокислый свинец и в этом отношении подобен органическим производным уксусной кислоты — эфиру и ангидриду, так как способен ацетилировать ароматические амины — анилин и *n*-анизидин.

При смешении сухого  $\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$ , растертого в мелкий порошок, с анилином происходит незначительное разогревание и затем быстрое затвердевание смеси. При прибавлении анилина к расплаву трехводного уксуснокислого свинца, при температуре его плавления, также происходит немедленное затвердевание смеси. Полученное в обоих случаях соединение (двойная соль состава  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2\text{Pb}(\text{OOCCH}_3)_2$ ?) может быть перекристаллизовано из метилового спирта и при нагревании от него практически количественно отгоняется анилин.

Если, однако, смесь анилина с сухим уксуснокислым свинцом нагревать некоторое время при температуре 200—210° с обратным холодильником, то наблюдается быстрое расплавление и гомогенизация смеси, причем происходит ацетилирование анилина и образование ацетанилида.

Ацетанилид был выделен из смеси двумя путями: 1) экстрагированием охлажденного плава, растертого в мелкий порошок, теплым бензолом, отгонкой бензола и перекристаллизацией остатка из воды в присутствии обесцвечивающего угля, либо 2) нагреванием плава с водным раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , взятым в количестве, необходимом для осаждения свинца в виде карбоната. В обоих случаях из водного фильтрата при охлаждении выделялись кристаллы ацетанилида. После повторной перекристаллизации ацетанилид плавился при 114—115°.

При 200—220° реакция заканчивается за 20—30 минут. Оптимальный выход ацетанилида достигается при применении 2 молей уксуснокислого свинца на 1 моль анилина. Мне не удалось получить больше 3,1—3,3 г перекристаллизованного ацетанилида из 5 г анилина.

*n*-анизидин ацетируется в этих же условиях с таким же, может быть, даже с несколько лучшим выходом.

Реакция ацетилирования уксуснокислым свинцом показывает, что эта соль способна расщепляться не только обычным для солей способом, с образованием катиона и аниона. Подобно реакциям эфиров, при которых углеводородный радикал сохраняет связь со своим кислородом <sup>(3)</sup>, уксуснокислый свинец расщепляется при этом процессе по ацил-кислородной схеме  $\text{CH}_3\text{CO} + \text{OPb}/2$ . К таким реакциям не способны соли легких металлов.

Это заключение должно быть поставлено в связь с рассмотренной в предыдущем сообщении <sup>(1)</sup> степенью ковалентности связей  $\text{O} - \text{Pb}$  и

O — Na. Предварительно можно сделать следующее предположение:

в соединениях типа  $\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \end{array} \text{— O—R}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{Pb}, \text{Na}$  и др.) расщепление при рассматриваемых реакциях происходит преимущественно по тем связям, у которых большая степень ионного состояния. В уксусноэтиловом эфире, в связи с поляризацией связи  $\text{C}=\text{O}$  в направлении превращения в связь  $\text{C}^+ \text{— O}^-$ , связь  $\text{C—OR}$  также становится в значительной мере полярной.

В меньшей, но заметной степени это относится к уксуснокислому свинцу. Первое соединение всегда <sup>(3)</sup>, а второе, как показывает это исследование, только при некоторых условиях способно к ацилкислородному расщеплению. Наоборот, в тех случаях, когда связь  $\text{O—R}$  ( $\text{R} = \text{Na}$ , замещенный аллильный радикал <sup>(4)</sup> и др.) становится более ионной, чем связь  $\text{C—OR}$ , расщепление происходит по R-кислородной схеме  $\text{CH}_3\text{COO}^+ \text{R}^-$ .

Эти вопросы требуют более детального изучения.

Выражаю благодарность руководителю лаборатории действит. чл. АН УССР А. И. Бродскому за интерес к этому исследованию и ряд ценных указаний.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР

Поступило  
6 V 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. П. Миклухин, ДАН, 70, 437 (1950). <sup>2</sup> Сб. Органические реакции, 1, 1948, стр. 267. <sup>3</sup> M. Polanyi and A. L. Szabo, Trans. Farad. Soc., 30, 508 (1934); Н. И. Дедусенко, А. И. Бродский, ЖОХ, 12, 361 (1942). <sup>4</sup> J. Keaton et al., Journ. Chem. Soc., 1942, 556.