

ХИМИЯ

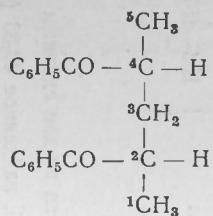
М. Н. ТИЛИЧЕНКО и Н. К. АСТАХОВА

КОНДЕНСАЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА С ПРОПИОФЕНОНОМ  
(НОВЫЙ ТИП КОНДЕНСАЦИИ МОНОКЕТОНОВ С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ)

(Представлено академиком В. М. Родионовым 31 VII 1950)

Конденсация пропиофенона с формальдегидом проводилась Манта<sup>(1)</sup> и немного позднее Фузоном<sup>(2)</sup> с сотр. Первый изолировал 1-фенил-2,2-диметилол-пропанол-1 ( $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot (CH_2OH)_2$ ), вторые — монометилолпропиофенон ( $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2OH$ ). Таким образом, по данным указанных авторов, этот арилалифатический кетон конденсируется с формальдегидом, как и все другие испытанные до сих пор кетоны, в полном согласии с известной схемой Толленса: вначале идет метилолирование кетона за счет  $\alpha$ -Н-атомов, а затем, в случае избытка формальдегида, и восстановление CO-группы до вторичноспиртовой группы.

Проводя конденсацию пропиофенона с формальдегидом при постоянном большом избытке кетона и не допуская того, чтобы свободный формальдегид оставался сколько-нибудь длительное время в реакционной смеси, нам удалось получить с количественным выходом метиленбиспропиофенон



т. е. полностью исключить процесс метилолирования и направить конденсацию формальдегида с монокетоном по совершенно новому пути, еще не описанному в литературе.

Исключение образования метиольных продуктов при нашем способе работы объясняется нами тем, что они способны даже в мягких щелочных средах, как показано было одним из нас<sup>(3)</sup>, к обратному расщеплению:



Следовательно, метиольные соединения при отсутствии свободного формальдегида в реакционной среде могут оказаться „нежизнеспособными“ и полностью исключаться из продуктов реакции.

Метиленбиспропиофенон, как видно из его формулы, имеет два тождественных асимметрических атома углерода (2 и 4). Следовательно, при получении его по описываемому нами способу могли образовываться

Таблица 1

Продукт	Т. кип. в °С	Т. плав. в °С	$M$	$d_4^{65}$	$n_D^{65}$	Парахор	$MR_D$	$C_v\%$	Н в %
До образования кристаллов .	193 — 198/1 мм **	Сиропообразное масло	280,9	—	—	—	—	81,45	6,91
Кристаллический . . . . .	203,5/2,5 мм	62—63	288,0	1,0453	1,5459	665,6	84,82*	80,91	6,96
Жидкий . . . . .	207,5 — 214,5/2,5 мм	Сиропообразное масло, т. заст. — 14°	277,4	1,0480	1,5470	668,7	84,73*	80,89	7,25
Для $C_{10}H_{20}O_2$ вычислено . . .	—	—	280	—	—	674,0	82,76*	81,91	7,16
Семикарбазоны:									
кристаллич. дикетона . . . .	—	191—193° (с побурением)	—	—	—	—	—	N 21,41%	—
жидкого дикетона . . . . .	—	186—187° (с побурением)	—	—	—	—	—	N 21,19	—
Для $C_{21}H_{26}O_2N_6$ вычислено . .	—	—	—	—	—	—	—	N 21,54%	—
								N 21,67	—
							—	N 21,32%	—

\* Расхождение с подсчитанным почти на две единицы объясняется экзальтацией за счет двух  $O = C - \text{---} \text{---}$  групп; так например, для ацето-фенона (5) вычисленное  $MR_D$  равно 35,55, найденное 36,33 ( $EM_D = +0,78$ ).

\*\* Дано без поправки на выступающий столбик.

три стереоизомерные формы: *i* и (*d* + *l*). Мы получили кристаллический метиленбиспропиофенон и сиропообразный. Первый плавится при 62—63° и перегоняется сполна, в одной точке, при 203,5° (2,5 мм); второй выкипает сполна при 207,5—211,5° (2,5 мм) и застывает в стекловидное тело при —14°. Молекулярная рефракция и парахор у них совершенно одинаковы; элементарный состав и молекулярный вес тоже одинаковы. Температуры плавления их семикарбазонов различаются на 5—6°. Растворимость у них тоже различна: первый, например, в легком бензине растворяется сравнительно трудно, второй смешивается с этим бензином во всех отношениях. По выходу первый составляет около  $\frac{1}{3}$  всей массы получаемого метиленбиспропиофенона.

Таким образом, уже на основании этих данных можно с некоторым основанием полагать, что оба продукта являются стереоизомерными формами метиленбиспропиофенона причем первый из них, скорее всего, является инактивной формой, а второй рацематом. Метиленбиспропиофенон в литературе упоминается лишь в статье Бауера (4), который при обработке ди-Na-производного  $\alpha, \gamma$ -дibenзоилпропана иодистым метилом изолировал густое масло с т. кип. 230—233° (12 мм). Не приводя никаких

доказательств, Бауэр приписывает этому маслу структуру метиленбиспропиофенона и тут же указывает, что данное масло семикарбазона не образует.

Экспериментальная часть. К раствору пропиофенона (3 мол.), в 0,3 N спиртовом NaOH (около 0,1 мол.), при постоянном и энергичном механическом перемешивании медленно, по каплям прибавляется 35% формалин ( $\text{CH}_2\text{O}$  1 мол.). Температура бани 70°. По прибавлении 0,8—1 мл подача прекращается и берется проба Римини. Подача возобновляется только после отрицательного показания пробы Римини на присутствие в реакционной смеси свободного формальдегида, и так до конца опыта. Затем смесь количественно нейтрализуется 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и отслоившееся при этом снизу густое масло отделяется в делительной воронке; из верхнего спиртово-водного слоя отгоняется спирт и остаток в колбе обрабатывается эфиром. Эфирный экстракт, соединенный с маслом, промывается водой до отрицательной реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$  и сушится свежепрокаленным сульфатом натрия. После удаления эфира остаток перегоняется в вакууме при остаточном давлении меньше 1 мм. Вначале отходит избыточный пропиофенон, а затем температура резко повышается и весь продукт отгоняется в пределах 5°. Выход 97,7% от теории. При небольшом стоянии из дестиллята довольно быстро выделяется кристаллическое вещество. Кристаллы после отсасывания и перекристаллизации из бензина (т. кип. 80—100°) плавятся при 62—63°. Данные анализа и физические константы полученных продуктов и их семикарбазонов сведены в табл. 1.

При титровании спиртовых растворов обоих дикетонов 0,1 N спиртовым раствором брома энольных форм не обнаружено (бром не обесцвечивался).

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
27 VI 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> I. Manta, Journ. prakt. Chem. (NF), 142, 11 (1935). <sup>2</sup> R. C. Fuson, W. E. Ross and C. H. Keefer, Journ. Chem. Soc., 60, 2935 (1938); 61, 414 (1939). <sup>3</sup> М. Н. Тиличенко, ЖОХ, 10, 8, 718 (1940). <sup>4</sup> M. Bauer, C. R., 158, 1680 (1914).  
<sup>5</sup> K. Auwers u. F. Eisenlohr, Journ. prakt. Chem., (2), 84, 20 (1911).