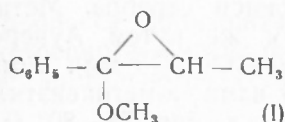


Т. И. ТЕМНИКОВА и Е. Н. КРОПАЧЕВА

**ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТИЛЛАКТОЛИДА МЕТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА  
(ОКИСИ  $\alpha$ -МЕТОКСИ- $\alpha$ -ФЕНИЛПРОПИЛЕНА) В КИСЛОЙ СРЕДЕ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 10 III 1951)

Разработанный нами на примере синтеза окиси  $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -фенилпропилена (I)



метод получения метиллактолидов  $\alpha$ -кетоспиртов (1) дает возможность всесторонне исследовать эти совершенно не изученные, но весьма интересные в теоретическом отношении производные  $\alpha$ -кетолов. Нами было показано (1), что метиллактолид метилбензоилкарбонила легко и с хорошим выходом получается при действии на  $\alpha$ -бромэтилфенилкетон метилата натрия в сухом эфире. При действии на окись (I) фенилгидразина образуется соответствующий фенилгидразидофенилгидразон. При действии на окись (I) водной серной кислоты происходит ее гидролиз с образованием метилбензоилкарбинола. При действии 10% водного раствора поташа также происходит раскрытие цикла, но образуется фенилацетилкарбинол (2); повидимому, в этом случае в первую очередь также образуется метилбензоилкарбинол, легко изомеризующийся в щелочной среде в фенилацетилкарбинол (3).

В октябре 1950 г. Стевенс, Малик и Пратт (4) опубликовали исследование, касающееся окиси  $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -фенилпропилена (I), дополняющее нашу работу.

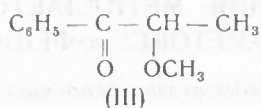
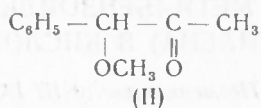
Американские химики получали окись аналогичным путем, а именно, действием метилата натрия в сухом эфире на  $\alpha$ -хлорэтилфенилкетон. Полученная ими окись значительно отличается от нашей окиси по температуре кипения, имея примерно тот же удельный вес и показатель преломления: наш препарат т. кип. 63—65° (4 мм),  $d_4^{19} = 1,0521$ ,  $n_D^{20} = 1,505$ ; американский препарат т. кип. 75—76° (1 мм),  $d_4^{25} = 1,052$ ,  $n_D^{25} = 1,5002$ .

Американские химики провели реакцию с бензойной кислотой и получили бензойный эфир метилбензоилкарбинола с выходом 31%. При действии на окись (I) метилового спирта в присутствии метилата натрия авторы выделили диметилацеталь метилбензоилкарбинола.

В связи с выходом в свет работы Стевенса, Малика и Пратта, касающейся изучаемой нами окиси, мы считаем необходимым опубликовать в виде краткого сообщения законченные результаты нашего исследования по превращению окиси (I) в кислой среде. При этом

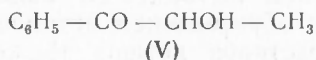
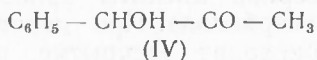
представлялось наиболее интересным найти условия превращения окиси в метиловый эфир кетоспирта, т. е. осуществить изомерное превращение без изменения состава частицы. На основании теоретических соображений (5) следовало ожидать, что при изомерном превращении изучаемой окиси в кислой среде разрыв окисного кольца будет происходить преимущественно со стороны атома углерода, связанного с фенилом и метоксильной группой, так как связь С—О со стороны этих групп должна быть более поляризуемой благодаря наличию у обеих групп положительных электромерных эффектов, проявляющихся при взаимодействии кислорода окисного цикла с протоном кислоты.

Возможные продукты изомерного превращения — метоксикетоны (II) и (III) — могли получаться в чистом виде или в смеси друг с другом



Для решения вопроса нами проведены синтезы метоксикетонов (II) и (III) метилированием соответствующих кетоспиртов иодистым метилом в присутствии окиси серебра. Метил- $\alpha$ -метоксибензилкетон (II) был получен ранее тем же путем Ауверсом (6) и представляет собою масло с т. кип. 107—108° (15 мм); семикарбазон имеет т. пл. 157,5—158,5°. Полученный нами  $\alpha$ -метоксиэтилфенилкетон (III) также представляет собою масло с т. кип. 78—80° (1 мм); семикарбазон имеет т. пл. 159—160°. Этот же метоксикетон (III) описан в недавно опубликованной работе Стевенсом, Маликом и Праттом и охарактеризован т. кип. 76—77° (0,8 мм) и семикарбазоном с т. пл. 161—162°.

Ввиду того что идентификация метоксикетонов (II) и (III) химическим путем, особенно при наличии их в смеси, представляет затруднения, нами определены кривые абсорбции их, а также исходной окиси (I) и обоих кетоспиртов; фенилацетилкарбинола (IV) и метилбензоилкарбинола (V) в ультрафиолете:



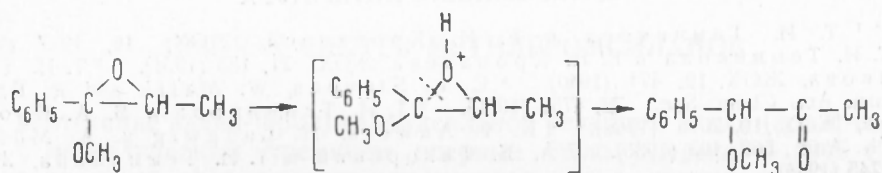
Нами показано, что метилбензоилкарбинол (V) и его метиловый эфир —  $\alpha$ -метоксиэтилфенилкетон (III) — характеризуются наличием дополнительного максимума при  $\lambda = 310 - 330 \text{ м}\mu$  вследствие наличия сопряжения карбонила с фенильным ядром. При течении изомерного превращения, хотя бы в незначительной степени, в сторону образования  $\alpha$ -метоксиэтилфенилкетона — менее вероятного продукта реакции — наличие последнего в смеси могло быть обнаружено по появлению указанного характерного максимума.

При действии на окись  $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -фенилпропилена соляной или щавелевой кислот в водном растворе на холоду происходит гидролиз окиси с образованием метилбензоилкарбинола. Полученный кетоспирт был охарактеризован кривой абсорбции в ультрафиолете (в точности соответствующей таковой заведомого кетоспирта), а также переводом его при действии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  в отвечающий ему гликоль — 1,1-дифенилпропандиол-1,2 (1).

Взаимодействие окиси (I) с HCl в метиловом спирте, как указывалось ранее (1), приводит к образованию циклометилдилактолида фенилацетилкарбинола (2,5-диметокси-2,5-диметил-3,6-дифенилдноксана).

При действии безводной щавелевой кислоты на окись (I) в бензольном растворе наряду с кристаллическим продуктом удалось выделить продукт изомерного превращения окиси — метил- $\alpha$ -метоксибен-

зилкетон (II). Идентификация этого вещества была проведена путем сравнения его физико-химических констант с константами заведомо синтезированного метил- $\alpha$ -метоксибензилкетона; вещество дало семикарбазон с т. пл. 157—158°; проба смешения с заведомо приготовленным семикарбазоном метил- $\alpha$ -метоксибензилкетона не показала депрессии температуры плавления. Правильность структуры, приписанной продукту изомеризации, подтверждена сравнением спектров абсорбции в ультрафиолете. Отсутствие даже ничтожного максимума в области  $\lambda = 310 - 330 \text{ м}\mu$  указывает на отсутствие примеси бензоильного изомера. Таким образом, как и следовало ожидать, изомерное превращение прошло нацело в одном направлении: окисное кольцо разорвалось со стороны углерода, соединенного с фенилом и метоксислом:

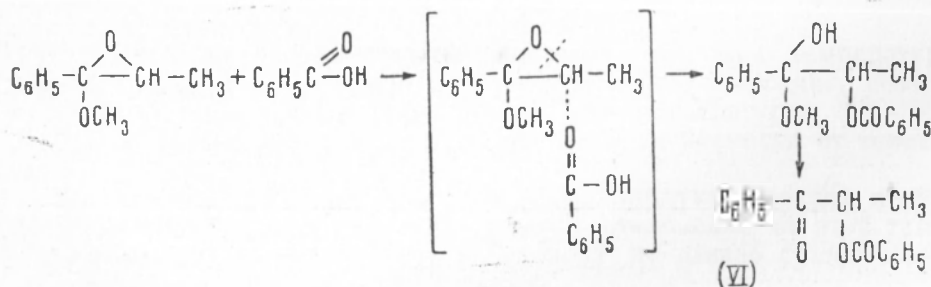


В результате этого процесса произошла перегруппировка производного бензоильного кетоспирта — метиллактолида метилбензоилкарбинола — в производное ацетильного кетоспирта — метиловый эфир фенилацетилкарбинола.

Независимо от работы Стевенса, Малика и Пратта нами было изучено взаимодействие окиси  $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -фенилпропилена с бензойной кислотой. В отличие от американских авторов, действовавших на окись непосредственно бензойной кислотой, нами была проведена реакция в более мягких условиях, а именно, в разбавленном бензольном растворе; при этом в качестве единственного продукта реакции с выходом 69% образуется бензойный эфир метилбензоилкарбинола (VI) в виде трудно растворимого в эфире вещества с т. пл. 109°. Проба смешения с заведомо приготовленным бензойным эфиром метилбензоилкарбинола (т. пл. 109°) не показала депрессии. Строение этого эфира, полученного ранее из  $\alpha$ -бромэтилфенилкетона и бензойнокалиевой соли, было установлено в работе А. Е. Фаворского и Т. И. Темниковой (?) путем перевода в гликоль при действии  $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$  и идентификацией образовавшегося 2-фенилбутандиола-2,3.

Таким образом, в то время как щавелевая кислота в бензольном растворе действует как изомеризующий агент за счет катализа водородными ионами, бензойная кислота в тех же условиях реагирует с образованием эфира кислоты.

Возможно, что при этом бензойная кислота реагирует с окисным циклом, как нуклеофильный реагент (<sup>5</sup>), по схеме:



Для выяснения возможности раскрытия окисного цикла по указанной С — О связи нами проводится исследование реакции взаимодействия окиси  $\alpha$ -метокси- $\alpha$ -фенилпропилена с нуклеофильными реагентами.

В заключение считаем своим приятным долгом высказать большую благодарность С. Н. Андрееву за ценные советы, указания и постоянную помощь, оказанную им при проведении нами спектрохимического исследования.

Лаборатория им. А. Е. Фаворского  
Ленинградского государственного университета  
им. А. А. Жданова

Поступило  
16 II 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. И. Темникова и Е. Н. Кропачева, ЖОХ, **19**, 1917 (1949).  
<sup>2</sup> Т. И. Темникова и Е. Н. Кропачева, ЖОХ, **21**, 183 (1951). <sup>3</sup> Т. И. Темникова, ЖОХ, **10**, 471 (1940). <sup>4</sup> C. L. Stevens, W. Malik and R. Pratt, Journ. Am. Chem. Soc., **72**, 4758 (1950). <sup>5</sup> Т. И. Темникова и В. А. Кропачев, ЖОХ, **19**, 2075 (1949). <sup>6</sup> K. v. Auwers, H. Ludewig u. A. Müller, Lieb. Ann., **562**, 163 (1936). <sup>7</sup> А. Е. Фаворский и Т. И. Темникова, ЖОХ, **4**, 745 (1934).