

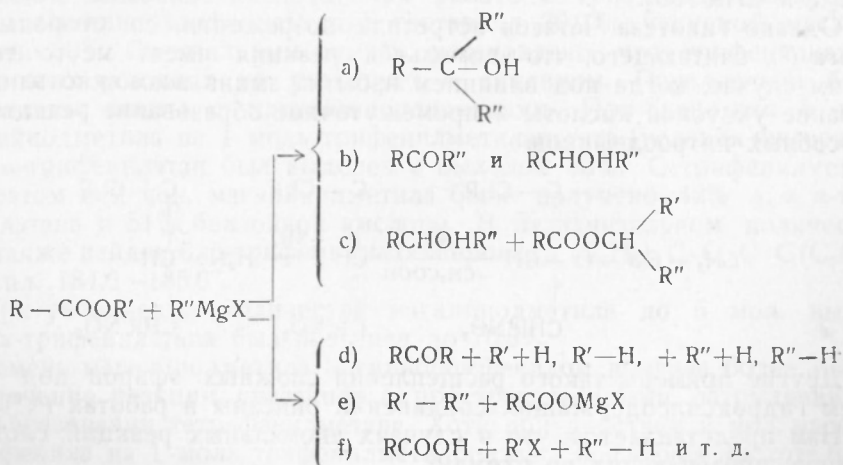
К. Г. МИЗУЧ и Ц. М. ГЕЛЬФЕР

К РЕАКЦИЯМ НЕКОТОРЫХ ЭФИРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 9 VI 1951)

В последнее время опубликован ряд работ, посвященных изучению взаимодействия магнийгалоидалкилов с эфирами карбоновых кислот. В этих работах показано, что, в зависимости от строения исходных веществ, имеет место большее многообразие реакций, чем это представлялось ранее.

С наибольшей полнотой различные направления этого процесса выражены в схеме, приведенной А. Д. Петровым и П. С. Батаевым ⁽¹⁾.



В настоящем сообщении мы касаемся только одной части этой схемы, а именно реакции, протекающей по направлению е). Согласно А. Д. Петрову, три последних направления схемы, в том числе и е), близки по механизму и обусловлены пространственно трудными компонентами. Это согласуется с воззрениями Арнольда ⁽²⁾, считающего такое течение реакции возможным при наличии: 1) способности группы R' к образованию сравнительно стойкого карбоний-иона и 2) достаточных пространственных затруднений у карбонильной группы, чтобы препятствовать нормальному присоединению.

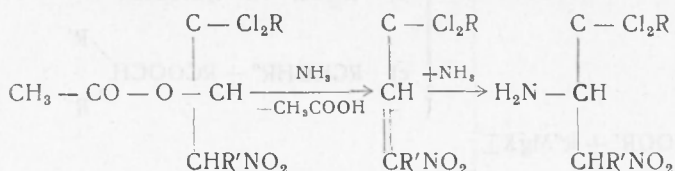
Влияние пространственно трудных компонент на течение реакции Гриньяра со сложными эфирами бесспорно, и в ряде случаев оно оказывает свое действие и в интересующем нас направлении.

Однако фактический материал о течении реакции по направлению е) с образованием углеводородов $\text{R}' - \text{R}''$ свидетельствует, что оно не вызывается непременно участием пространственно трудных компонент. По данным Арнольда с сотр., Физера и Геймана ⁽³⁾ и наших

исследований (⁴), эта реакция протекает с хорошими выходами с такими первичными галоидалкилами, для которых не характерны пространственные затруднения: CH_3Br , CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, и с галоидариллом малой пространственной трудности $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. Равным образом необязательно выдвинутое Арнольдом условие пространственных затруднений у карбонильной группы. Первый описанный Гильманом и Робинзоном (⁵) пример аномальной реакции осуществлен с аллиловым эфиром бензойной кислоты, не отвечающим этому условию. В настоящее время известны и другие примеры, осуществленные с эфирами уксусной и бензойной кислот.

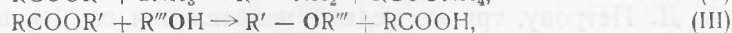
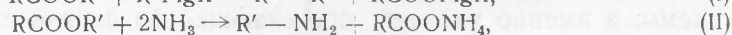
Более широкое сопоставление различных реакций сложных эфиров показывает, что аномальное алкилирующее действие, согласно направлению е), связанное с расщеплением эфира между кислородом и некарбонильным углеродом, не является специфической особенностью реакции эфиров с магнийгалоидалкилами. Еще в 1936 г. Чатавей с сотр. (⁶) показал, что уксуснокислые (и в одном случае 4-нитробензойнокислый) эфиры общей формулы $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{CH}(\text{CCl}_2\text{R})\cdot\text{CHR}'\text{NO}_2$, где $\text{R} = \text{Cl}$, CHClCH_3 и $\text{R}' = \text{H}$, CH_3 , C_6H_5 , реагируют с аммиаком и его производными не по обычной схеме с образованием ацетамидов и соответствующих спиртов, а с образованием замещенных аминов и солей уксусной кислоты. Чатавей объяснял такое течение реакции изменением электронного состояния эфира, вследствие образования в алкоксильной группе эфира катионоидного центра, возникшего под влиянием α -расположенных электронопритягивающих групп: CCl_2R и $\text{CHR}'\text{NO}_2$.

Однако гипотеза Чатавея встретила возражения со стороны Ирвинга (⁷), считающего, что аномальная реакция имеет место только в том случае, когда под влиянием избытка амина возможно элиминирование уксусной кислоты и промежуточное образование реакционноспособных нитроолефинов:



Другие примеры такого расщепления сложных эфиров под влиянием гидроксилсодержащих соединений описаны в работах (^{8,9}).

Нам представляется, что в случаях аномальных реакций сложных эфиров, протекающих по схемам:



в основном имеет место один и тот же механизм реакции, определяющим фактором которого являются не пространственные затруднения или промежуточное образование олефинов, а более или менее полное перемещение центра электрофильной активности в молекуле эфира от углерода карбонила к C' -атому алкоксильной группы*. Как мы уже указывали ранее (⁴) для простейших случаев эфиров уксусной и бензойной кислот, такое перемещение может быть вызвано далеко

* Г. П. Миклухин (¹⁰) формулирует эту же мысль: «в соединениях типа $\text{CH}_3-\text{C}-\text{OR}$ расщепление происходит преимущественно по тем связям, у которых



большая степень ионного состояния».

идущим разрыхлением октета электронов у С'-атома алкоксильной группы, обусловленным воздействием на С'-атом нескольких электрофильных атомов или групп, одним из которых естественно является кислород эфира.

Из выдвинутого нами положения следует, что для одного и того же эфира можно осуществить ряд аномальных реакций под влиянием различных реагентов, общим для которых является их нуклеофильный характер. С этой целью мы изучили действие анилина на уксуснокислый и бензойнокислый эфиры трифенилкарбинола и уксуснокислый эфир N-оксиметилкарбазола. Эти вещества были выбраны потому, что для них ранее было установлено преимущественное течение реакции по схеме (I) и у них отсутствует возможность промежуточного образования олефинов, согласно взглядам Ирвинга.

Опыты проводились с высушенными веществами в условиях, исключающих влияние влаги. При работе с эфирами трифенилкарбинола к раствору 1,82 г бензоата (т. пл. 167,5—168,5°) или 1,51 г ацетата (т. пл. 87—88°) в 5 мл бензола прибавлялся раствор 1,03 г анилина в 5 мл бензола и смесь нагревалась при температуре кипения 6 час. Охлажденный бензольный раствор экстрагировался водой и, выделенное испарением бензольного слоя, вещество было идентифицировано по пробе смешения, в согласии с нашими ожиданиями, как α-анилино-трифенилметан. При работе с трифенилметилбензоатом выход очищенного кристаллизацией из спирта α-анилинотрифенилметана (т. пл. 150,6—151,4°) составлял 95,5%. Из водного экстракта выделено 0,52 г, или 85,2% бензойной кислоты. При работе с трифенилметилацетатом выход α-анилинотрифенилметана составлял 89,6%; уксусной кислоты найдено 59%. Специальным опытом установлено, что трифенилкарбинол в этих условиях не реагирует с анилином. Параллельно были поставлены опыты с магнийгалоидалкилами. При действии 5 мол. магнийиодметила на 1 моль трифенилметилацетата (условия Физера⁽³⁾) α, α, α-трифенилэтан был выделен с выходом 85%. С трифенилметилбензоатом и 2 мол. магнийиодметила было получено 42% α, α, α-трифенилэтана и 51% бензойной кислоты. В незначительном количестве был также найден бис-трифенилметилпероксид (C₆H₅)₃ C · O · O · C (C₆H₅)₃ с т. пл. 184,6—185,6°.

При увеличении количества магнийиодметила до 5 мол. выход α, α, α-трифенилэтана был повышен до 70,5%.

Замена магнийиодметила магнийбромфенилом вызвала более сложное течение реакции, связанное с пространственными затруднениями при образовании тетрафенилметана. Хотя при действии 2 мол. магнийбромфенила на 1 моль трифенилметилбензоата бензойная кислота была получена с выходом 66%, выход тетрафенилметана, в согласии с работой⁽¹¹⁾, не превышал 12%. Наряду с этим были выделены трифенилметан 3% и бис-трифенилметилпероксид 16%. Кроме того, в значительном количестве был получен трифенилкарбинол (28%, условно принимая, что из 1 моля трифенилметилбензоата может быть получено 2 моля трифенилкарбинола). При увеличении количества магнийбромфенила до 5 мол. на 1 моль трифенилметилбензоата были получены весьма близкие данные: выход бензойной кислоты составлял 61%, тетрафенилметана 9%, трифенилметана 2,5%, бис-трифенилметилпероксида 13%. Трифенилкарбинола было найдено около 31%.

Реакция анилина с уксуснокислым эфиром N-оксиметилкарбазола, в отличие от эфиров трифенилкарбинола, протекала менее отчетливо. При работе в растворителях (эфир, бензол) и небольшом избытке анилина при температурах 35—55° исходный ацетил-N-оксиметилкарбазол был выделен в неизменном виде. При увеличении продолжительности реакции в отдельных опытах были получены ожидаемые N-(9-метилкарбазил)-анилин с т. пл. 161—162° и N, N-бис(9-метилкарбазил)-ани-

лин с т. пл. 222—223°, идентифицированные по пробам смешения с чистыми препаратами *n*-(9-метилкарбазил)- и *n*, *n*-бис(9-метилкарбазил)-анилина. В некоторых опытах было отмечено значительное образование карбазола.

Как показали поставленные опыты, образование карбазола в выбранных нами условиях может быть объяснено дальнейшим действием анилина на промежуточно образовавшиеся *n*-(9-метилкарбазил)- и *n*, *n*-бис(9-метилкарбазил)-анилины.

Полученные нами данные показывают, что:

1. Выдвинутое Ирвингом объяснение механизма взаимодействия сложных эфиров типа $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}(\text{CCl}_2\text{R})\text{CH}\cdot\text{R}'\text{NO}_2$ с аминами, основанное на работе (12), может быть отнесено только к частному случаю β -нитроацетатов и неприменимо для других описанных нами примеров.

2. Сложные эфиры карбоновых кислот, для которых известен какой-либо один тип расщепления между кислородом и С'-атомом алкоксильной группы, например под действием магнийгалоидалкила или амина или спирта, реагируют и с другими нуклеофильными реагентами по той же схеме.

3. Определяющим фактором такой реакции является особенность строения сложного эфира, обуславливающая перемещение центра электрофильной активности от углерода карбонила к С'-атому алкоксильной группы.

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

Поступило
7 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Д. Петров и П. С. Батаев, ДАН, 71, № 4, 681 (1950). ² R. T. Arnold and S. Searles, Journ. Am. Chem. Soc., 71, 2021 (1949). ³ L. F. Fieser and H. Heymann, Journ. Am. Chem. Soc., 64, 376 (1942). ⁴ К. Г. Мизуч, ЖОХ, 16, 1471 (1946); К. Г. Мизуч и Ц. М. Гельфер, ДАН, 70, № 4, 637 (1950). ⁵ H. Gilman et J. Robinson, Bull. Soc. Chim., (4), 45, 636 (1929). ⁶ F. D. Chattaway, Journ. Chem. Soc., 1936, 355; F. D. Chattaway, J. G. N. Drewitt and G. D. Parkes, ibid., 1936, 1530. ⁷ H. Irving, Journ. Chem. Soc., 1936, 797. ⁸ M. P. Balfe, H. W. J. Hills, J. Kenyon, H. Phillips and B. C. Platt, ibid., 1942, 556. ⁹ S. G. Cohen and A. Schneider, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 3382 (1941). ¹⁰ Г. П. Миклухин, ДАН, 73, № 1, 117 (1950). ¹¹ M. Gomberg u. L. H. Cone, Ber., 39, 1461 (1906). ¹² E. Schmidt u. G. Rutz, Ber., 61, 2142 (1928).