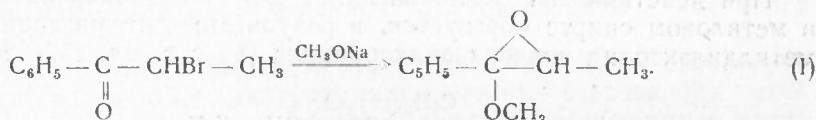


Т. ТЕМНИКОВА и Н. АЛМАШИ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТИЛЛАКТОЛИДОВ  
ЭТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА И ДИМЕТИЛБЕНЗОИЛКАРБИНОЛА**

(Представлено академиком Б. А. Казанским 15 IX 1951)

Метиллактолиды  $\alpha$ -кетоспиртов почти совершенно не изучены, так как получить их обычным методом синтеза — действием на  $\alpha$ -кетолы метиловым спиртом в присутствии HCl — не удастся (1). Впервые метиллактолид  $\alpha$ -кетоспирта — бензоина — был, повидимому, получен Маделунгом и Обервегнером (2). Вторым представителем этого типа производных  $\alpha$ -кетоспиртов был получен Т. И. Темниковой и Е. Н. Кропачевой действием сухого метилата Na на  $\alpha$ -бромэтилфенилкетон в среде абсолютного эфира:

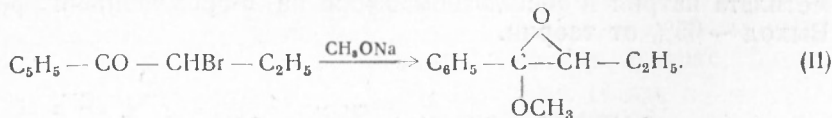


Строение полученного соединения было твердо установлено. Метиллактолид метилбензоилкарбинола (I), имеющий  $\text{CH}_3\text{O}$ -группу при трехчленном окисном цикле, оказался весьма неустойчивым соединением, очень быстро полимеризующимся при хранении в чистом виде и легко гидролизующимся при нагревании с водными кислотами с образованием метилбензоилкарбинола (2).

Представляло интерес распространить этот метод получения метиллактолидов  $\alpha$ -кетоспиртов на гомологи метилбензоилкарбинола и продолжить изучение соединений этого типа.

В настоящей работе нами получены метиллактолид этилбензоилкарбинола (II) и метиллактолид диметилбензоилкарбинола (VI).

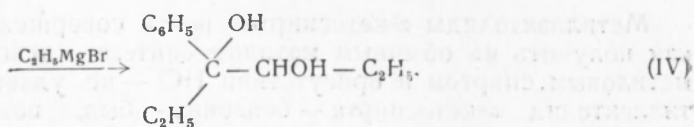
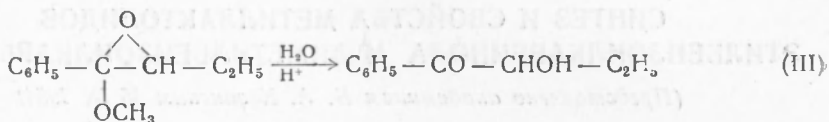
Метиллактолид этилбензоилкарбинола — окись 1-метокси-1-фенилбутена-1 (II) — был получен при действии сухого метилата натрия на  $\alpha$ -бромпропилфенилкетон в среде абсолютного эфира. Выход 65% от теории.



Метокси-окись (II) представляет собою легко подвижную жидкость с т. пл. 94—95° при 10 мм;  $d_4^{16} = 1,026$ ;  $n_D^{16} = 1,49634$ ;  $n_D^{16} = 1,50987$ ;  $MR_\alpha = 50,76$ ;  $MR_\beta = 51,93$ ; для  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  вычислено  $MR_\alpha = 50,52$ ;  $MR_\beta = 51,65$ . При смешении с этиловым спиртом реагирует с разогреванием.

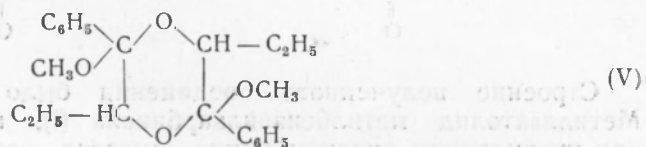
Метиллактолид этилбензоилкарбинола (II) значительно устойчивее (в отношении способности к самопроизвольной полимеризации) метиллактолида метилбензоилкарбинола и может сохраняться в течение нескольких дней без изменения. При определении молекулярного веса в первые дни не было заметно его увеличения, однако при длительном хранении (1 мес.) вещество в значительной степени заполимеризовалось.

При нагревании метиллактолида этилбензоилкарбинола (II) с водным 5% раствором серной кислоты происходит гидролиз окисного цикла и с выходом ~30% удается выделить чистый этилбензоилкарбинол (III). Идентификация полученного кетоспирта была проведена путем перевода в гликоль — 3-фенилгександиол-3,4 (IV) с т. пл. 67—68°.



Проба смешения с гликолем, полученным из этилбензоилкарбинола по методу Т. И. Темниковой и Е. Ф. Афанасьевой<sup>(3)</sup>, плавилась также при 67—68°.

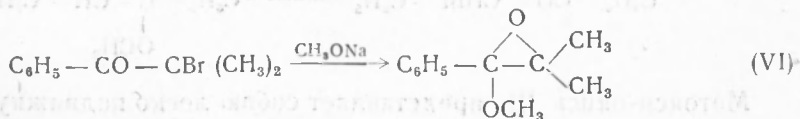
При действии на метиллактолид этилбензоилкарбинола 3% HCl в метиловом спирте образуется, в результате димеризации, циклодиметиллактолид этилбензоилкарбинола (V) с т. пл. 239—240°<sup>(4)</sup>.



Проба смешения с циклодиметиллактолидом этилбензоилкарбинола, полученным непосредственно из этилбензоилкарбинола, плавилась так же.

Интересно отметить, что, исходя из метиллактолида метилбензоилкарбинола, при той же реакции получается циклодиметиллактолид, отвечающий фенилацетилкарбинолу, т. е. димеризация сопровождается изомерным превращением; в случае же метиллактолида этилбензоилкарбинола димеризация, происходящая также под влиянием HCl, протекает без изомерного превращения. Причина различного поведения указанных метиллактолидов в настоящее время не выяснена.

Метиллактолид диметилбензоилкарбинола (VI) — окись 1-метокси-1-фенил-2-метилпропена-1 — был получен нами при действии сухого метилата натрия в абсолютном эфире на  $\alpha$ -бромизопропилфенилкетон. Выход ~65% от теории.



Полученное вещество имело т. кип. 85—85,5° при 9,5 мм;  $d_4^{17} = 1,012$ ;  $n_D^{17} = 1,49259$ ;  $n_D^{17} = 1,50633$ ;  $n_D^{17} = 1,4958$ ;  $MR_\alpha = 51,09$ ;  $MR_\beta = 52,29$ ; для  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  вычислено  $MR_\alpha = 50,52$ ;  $MR_\beta = 51,65$ .

Метиллактолид диметилбензоилкарбинола представляет собою легко подвижную жидкость и в противоположность ранее изученным метиллактолидам не склонен к самопроизвольной полимеризации; при хранении в чистом виде в течение 1 мес. вещество не изменилось.

При действии на метиллактолид диметилбензоилкарбинола (VI) сернокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина получается желтый осадок с т. пл. 139—140°, отвечающий по анализу 2,4-динитрофенилгидразону диметилбензоилкарбинола.

Найдено %: N 16,35, 16,44  
Вычислено %: N 16,28

ОСН<sub>3</sub>-группы не содержит.

При нагревании метиллактолида диметилбензоилкарбинола (VI) с водным 5% раствором Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> происходит гидролиз окисного цикла и образуется диметилбензоилкарбинол. Выход 50%. Т. кип. 120—121° при 12 мм;  $n_D^{16} = 1,5298$ .

Для идентификации кетоспирта, получающегося в результате гидролиза, он был переведен действием С<sub>6</sub>Н<sub>5</sub>МgBr в гликоль — несимметричный диметил-дифенилэтиленгликоль с т. пл. 88—89°, что соответствует литературным данным для этого соединения (4). При действии на диметилбензоилкарбинол, полученный в результате гидролиза его метиллактолида (VI), 2,4-динитрофенилгидразина в сернокислом растворе получается 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 139—140°. Проба смешения с динитрофенилгидразоном, полученным из метиллактолида (VI), плавилась так же.

При действии на метиллактолид диметилбензоилкарбинола (VI) уксуснокислого семикарбазида по истечении нескольких часов выпал кристаллический осадок, оказавшийся семикарбазоном диметилбензоилкарбинола.

Эти факты — образование из метиллактолида диметилбензоилкарбинола семикарбазида и 2,4-динитрофенилгидразона, отвечающих кетоспирту, — указывают на очень легкий гидролиз окисного цикла метиллактолида, протекающий уже на холоду при действии кислых водных растворов.

Для подтверждения выводов о строении вещества, получающегося в результате действия СН<sub>3</sub>ONa на α-бромизопропилфенилкетон, сделанных нами на основании химического исследования, было проведено спектрохимическое исследование (5). Спектр поглощения в ультрафиолете вещества с т. кип. 85—85,5° при 9,5 мм не имеет максимума в области, характерной для карбонильной группы (λ 285—300 мμ); область его поглощения сдвинута в сторону более коротких волн и обязана присутствию в веществе фенильных ядер. Для сравнения был снят спектр поглощения в ультрафиолете диметилбензоилкарбинола, получающегося в результате гидролиза вещества с т. кип. 85—85,5°; полученный спектр имеет максимум при λ 287 мμ, характерный для соединений, содержащих карбонильную группу (5).

Таким образом, спектрохимическое исследование подтвердило правильность формулы (VI), приписанной нами веществу, образующемуся при действии метилата натрия на α-бромэтилфенилкетон.

Следует отметить, что, повидимому, это же вещество было получено несколько ранее, при той же реакции, Астоном, Кларке, Бургес и Гринбер (6); вещество имело т. кип. 88—88,5° при 14 мм,  $n_D^{20} = 1,4921$  и давало 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 139—140°. На основании последнего факта американские авторы приписали полученному ими соединению строение метилового эфира диметилбензоилкарбинола (анализа 2,4-динитрофенилгидразона на содержание ОСН<sub>3</sub>-группы они не произвели). Мы считаем, что их вещество было идентично нашему и формула метилового эфира кетоспирта была приписана ошибочно.

На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что метод получения метиллактолидов  $\alpha$ -кетоспиртов, предложенный Т. И. Темниковой и Е. Н. Кропачевой, является общим, по крайней мере, для соединений, содержащих бензоильную группировку. Бромкетоны, имеющие бром в третичном положении, как это имеет место при  $\alpha$ -бромизопропилфенилкетоне, также превращаются в метиллактолиды (метокси- $\alpha$ -окиси); прямого замещения брома на  $\text{CH}_3\text{O}$ -группу с образованием метиловых эфиров  $\alpha$ -кетоспиртов наблюдать не удалось.

При замещении водородов в  $\alpha$ - или  $\beta$ -положении в метокси-окиси (I) на метильные группы с образованием метокси-окисей (II) и (VI) повышается устойчивость соединения по отношению к самопроизвольной полимеризации. С другой стороны, гидролизуемость метокси-окиси при накоплении метильных групп, повидимому, возрастает, что находится в полном согласии с данными Эльтекова по гидролизу окисей, не содержащих метокси-групп (<sup>7</sup>).

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступило  
27 VIII 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Т. И. Темникова и А. И. Спасскова, ЖОХ, **16**, 1681 (1946). <sup>2</sup> Т. И. Темникова и Е. Н. Кропачева, ЖОХ, **19**, 1917 (1949). <sup>3</sup> Т. И. Темникова и Е. Ф. Афанасьева, ЖОХ, **11**, 70, 77 (1941). <sup>4</sup> Т. И. Темникова, ЖОХ, **15**, 516 (1945). <sup>5</sup> Т. И. Темникова и М. П. Тихомолова, ДАН, **79**, № 4 (1951). <sup>6</sup> J. G. Aston, J. T. Clarke, K. A. Burgess and R. B. Greenburg, Journ. Am. Chem. Soc., **64**, 300 (1942). <sup>7</sup> Эльтеков, ЖРХО, **14**, 355 (1882).