

М. І. ЗЕМЛЯНСЬКИЙ та Є. Д. ЄРЕМИЦЬКА

## ВИКОРИСТАННЯ ПАРААЛЬДЕГІДУ В РЕАКЦІЇ ГРІНЬЯРА

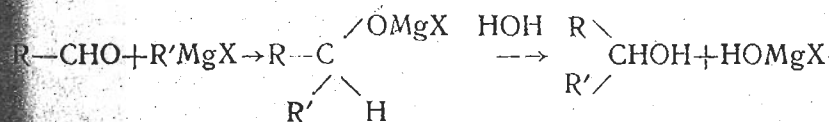
Барб'є вперше застосував магній в органічному синтезі. Він показав, що вживаний раніше в реакції Зайцева цинк може бути замінений магнієм. Його послідовник Гріньяр показав, що магній в присутності сухого ефіру вступає в реакцію з різними галогеналкілами, утворюючи сполуки типу  $\text{RMgX}$ . Ці сполуки реагують з різними органічними і неорганічними сполуками і утворюють ряд похідних. З альдегідами, кетонами і похідними кислот вони дають алкоholes, причому виникає новий  $\text{C—C}$  зв'язок.

Реакція Гріньяра завдяки м'яким умовам її проведення стала широко застосовуватись в синтетичних методах органічної хімії.

В питаннях гріньярівського синтезу відома велика кількість робіт, які все ж не вичерпують всіх можливостей цих цікавих сполук.

Однією з галузей застосування реакції Гріньяра є синтез первинних, вторинних і третинних спиртів. Наша робота ставить завданням вивчення питання синтезу вторинних спиртів, а тому розглянемо детальніше напрямки реакцій при їх синтезі.

Загальним методом утворення вторинних спиртів є реакція взаємодії магнійорганічних сполук з альдегідами, за виключенням формальдегіду.



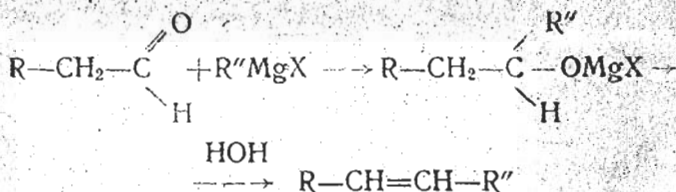
Для цієї реакції можна користуватись альдегідами ароматичного та аліфатичного рядів, насиченими і ненасиченими.

При цьому синтезі виникають побічні реакції:

1. Замість спирту кінцевим продуктом є ненасичений вуглеводень, що утворюється шляхом відщеплення води від утвореного спочатку спирту.

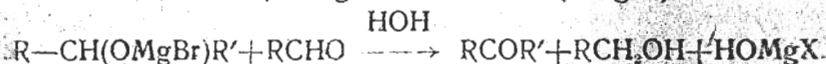
Гріньяр вказує, що вторинні алкоholes магнію легше

дають ненасичені похідні, ніж первинні, а для третинних ця реакція є майже загальною:



Частіш така реакція можлива при ароматичних ефіроальдегідах (анісовий альдегід).

2. Реакція між альдегідами і магнійорганічними сполуками може піти зовсім іншим напрямком, коли в реакційній суміші є лишок альдегіду. При цьому альдегіди реагують з утвореними алкоголями магнію, оксидуючи їх в кетони, а самі переходять в первинні спирти.

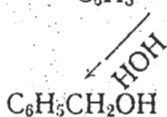


3. Часто карбонільні сполуки під впливом гріньярівського реактиву відновлюються.

Ясної картини цього процесу до цього часу немає, не дивлячись на посилені роботи в цій галузі.

Альдегіди, кетони і ефіри карбонових кислот перетворюються в первинні і вторинні спирти без утворення нового зв'язку C—C.

Цю побічну реакцію вперше спостерігав Гріньяр на прикладі реакції між бензальдегідом і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ .



Було встановлено, що відновлення відбувається не через домішку магнію, який не прореагував, а що цьому сприяє лишок альдегіду.

Деякі речовини незручні, як вихідні при магнійорганічному синтезі. При синтезі спиртів великі труднощі виникають при використанні альдегідів з малою молекулярною вагою, наприклад формальдегіду при синтезі первинних і ацетальдегіду при синтезі вторинних спиртів, тому що ці альдегіди мають низьку температуру кипіння:

|              |        |        |
|--------------|--------|--------|
| Формальдегід | ... .. | —21°   |
| Ацетальдегід | ... .. | +20,8° |

Роботи в напрямку заміни формальдегіду його полімером триоксиметиленом провадились багатьма авторами, але

тому, що триоксиметилен деполімеризується повільно і важко реагує, реакційну суміш необхідно було кип'ятити цілими днями і брати розчинник з високою температурою кипіння (Грін'єр).

Деякі автори рекомендують провадити реакцію не в етиловому, а в нормально-бутиловому ефірі або в метилалі.

В напрямку ж використання параальдегіду замість ацетальдегіду робіт майже не провадилося. В літературі надрукована лише одна робота італійського вченого Оддо. В цій роботі параальдегід використовується лише в одній реакції — при синтезі метилетилкарбінолу.

Нас зацікавило питання про можливість використання параальдегіду замість ацетальдегіду в реакціях утворення вторинних спиртів насиченого і ненасиченого рядів за Грін'єром.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Використання параальдегіду в реакціях Грін'єра замість ацетальдегіду.

Спочатку нами був пророблений синтез Оддо.\*

1. 31 г магнію [Kahlbaum], вкритого шаром ефіру, і 8 г  $C_2H_5I$  ( $t_k = 72^\circ$ ) виготовлялась магнійорганична сполука  $C_2H_5MgI$  звичайним методом Грін'єра. До цієї сполуки через крапельну воронку при енергійному перемішуванні доливався параальдегід [Kahlbaum]. При цьому спостерігалось сильне кипіння всієї рідкої маси, з утворенням, на місці падіння краплі параальдегіду, бурих грудочок. Ці грудочки роздрібнювались при розмішуванні і розподілялись по всій масі, не розчиняючись в ній. В оберненому холодильнику і колбі над рідиною спостерігалось енергійне виділення білого туману. Розклад комплексу провадився водою і  $HCl$  (п. в. 1,1) при сильному охолодженні. Нами одержано метилетилкарбінол з температурою кипіння  $100-101^\circ$  — 0,6 грама.

2. Реакція повторена з одержанням продуктів:

$$T_k = 64-65^\circ = 1,00 \text{ г}$$

$$T_k = 72-74^\circ = 0,80 \text{ „} \quad \text{Теоретичний вихід} — 3,7 \text{ г}$$

$$T_k = 100-101^\circ = 0,59 \text{ г}$$

3. Реакція проведена з більшою кількістю:

Параальдегіду . . . . . 22 г

$C_2H_5I$  . . . . . 80 „

Магнію . . . . . 10 „

\* Тому що в нашому розпорядженні є лише реферат роботи, в якому немає детального опису синтезу, ми вважаємо за необхідне зупинитися на цьому більш докладно. Вказівок на процент виходу в рефераті також немає, і ми не маємо можливості порівняти свої наслідки з наслідками роботи автора.

При розгонці одержано:

$$T_x = 64-65^\circ - 6,0 \text{ г.}$$

$$T_x = 67-90^\circ - 5,0 \text{ „}$$

$$T_x = 72-74^\circ - 1,5 \text{ „ (ефірна витяжка з водн. част.)}$$

Основна частина кипить при  $64-65^\circ$ . Передбачаємо утворення вторинного хлорбутану (2 — хлорбутан), тому що останній утворюється з метилетилкарбінолу і  $\text{HCl}$  (п. в. 1,1) при звичайному їх змішуванні. В наших перших синтезах вживалась  $\text{HCl}$  цієї концентрації, і температура кипіння добутого продукту відповідає температурі кипіння  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHClCH}_3$  ( $66^\circ$ ).

З цих дослідів видно, що реакція йде не в напрямі утворення метилетилкарбінолу як кінцевого продукту. Ми намагались з'ясувати причини такого напрямку реакції, по можливості визначити характер продуктів, що при цьому утворюються, і накреслити шлях для усунення цього напрямку реакції.

Ми врахували вказівки Рунге на можливість утворення, як продуктів реакції, кетонів при наявності лишку альдегіду.

Припускаючи, що в нашому випадку може утворитись метилетилкетон, ми випробували продукти реакції на утворення семікарбазону метилетилкетону, який повинен топиться при температурах  $136^\circ$ ,  $139^\circ$  або  $148^\circ$  за різними авторами.

#### НАСЛІДКИ ПЕРЕВІРКИ

В продуктах синтезу, що киплять при  $64-65^\circ$ , осаду з семікарбозидом немає. Фракція з температурою кипіння  $72-74^\circ$  дає багато осаду. Температура топлення його —  $135^\circ$ , що відповідає літературним даним. З цього можна зробити висновок про присутність в цій фракції метилетилкетону.

В продуктах синтезу, що киплять при  $67-90^\circ$ , утворюється велика кількість осаду з температурою топлення  $135-136,5^\circ$ . Фракція  $64-65^\circ$  також дає семікарбазон з температурою топлення  $135-136^\circ$ , яка наводить на думку, що частина метилетилкетону випаровувалась раніше своєї температури кипіння ( $T_x = 88^\circ$ ).

Таким чином, нами встановлено, що причинами, які спрямовують реакцію не в бік утворення спирту, як кінцевого продукту, є  $\text{HCl}$ , що утворює з спиртом хлористе похідне, і велика концентрація параальдегіду, що діє як лишок альдегіду і обумовлює утворення метилетилкетону.

Ми припустили, що для того, щоб запобігти такому напрямку реакції, потрібно:

а) Не вживати  $\text{HCl}$ , замінивши її другою кислотою, наприклад,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

б) Розвести параальдегід ефіром.

З цими поправками було проведено два синтези метилетилкарбінолу. Наслідки цих синтезів підтвердили наше припущення.

Вихід в цих випадках значно кращий, ніж в попередніх дослідах, де він не перевищував 0,6 г. Тепер наслідки дають можливість врахувати процент виходу за теорією.

### Д о с л і д

Для реакції взято:

|                                          |      |
|------------------------------------------|------|
| Параальдегіду . . . . .                  | 11 г |
| Магнію . . . . .                         | 5 „  |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ . . . . . | 40 „ |

Параальдегід розчинявся в ефірі у відношенні 1 : 3. При проведенні реакції застосовувалось сильне охолодження.

Реакція проходила спокійно, утворення бурих грудочок не спостерігалось. На місці падаючої краплі розчину параальдегіду утворювались біложовті грудочки, які розподілялись в реакційній суміші.

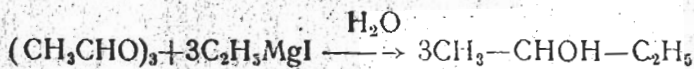
Комплексе розкладався водою і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розведеною у відношенні 1 : 10.

При розгонці ефірної частини одержано продукти:

$$3 T_x = 60 - 90^\circ - 8 \text{ г}$$

$$„ T_x = 98 - 100^\circ - 3,9 „$$

Хід реакції для розрахунку (не враховуючи побічних реакцій) можна зобразити схемою:



Теоретичний вихід 18,5 г

Нами одержано 3,9 г спирту

Вихід від теорії 21,08 %.

Реакція повторена з вищезазначеними кількостями. Одержано спирту 3,93 г, що становить 21,18%.

Середній процент виходу метилетилкарбінолу 21,13%.

Ми вирішили перевірити можливість одержання метилетилкарбінолу через параальдегід і  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ .

Не опубліковано робіт про одержання цього спирту через  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  (в роботі О д д о застосовувався  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ ).

Для реакції взято:

|                                    |         |
|------------------------------------|---------|
| Магнію                             | 3,64 г  |
| $C_2H_5Br$ ( $T_k = 38-40^\circ$ ) | 16,26 „ |
| Параальдегіду (Kahlbaum)           | 6,50 „  |
| Ефіру (абсол.)                     | 30,00 „ |

Зовні хід реакції нічим не відрізняється від попереднього.

Одержано спирту — 2,16 грамів.

Теоретичний вихід (розраховуючи на магній, що прореагував) — 9,15 грамів.

Процент виходу від теорії:  $\frac{2,16 \times 100}{9,15} = 23,6\%$ .

Більший процент виходу при використанні алкілброміду в порівнянні з алкілйодидом відповідає літературним даним про кращі виходи при бромистих похідних.

Для більшої впевненості про одержані наслідки ми вирішили визначити будову одержаного спирту, оксидуючи його до метилетилкетону.

До 2—3 крапель одержаного спирту через крапельну воронку доливалась суміш 2,5 частини 7—8% розчину  $K_2Cr_2O_7$  з 3,75 частинами  $H_2SO_4$  (п. в. = 1,84).

Одержаний кетон переводився в семікарбазон і визначалась температура топлення останнього. Одержаний нами семікарбазон топиться при  $148^\circ$ , що відповідає літературним вказівкам.

Пізніше ми пробували одержувати інші спирти насиченого ряду, використовуючи параальдегід замість ацетальдегіду в умовах досить розведених (1 : 6) розчинів параальдегіду, щоб запобігти утворенню кетонів.

### Синтез диметилкарбінолу

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| Магнію                       | 3,64 г  |
| $CH_3I$ ( $T_k = 44^\circ$ ) | 21,28 „ |
| Параальдегіду                | 6,6 „   |
| Ефіру                        | 50,00 „ |

Було одержано 2 г диметилкарбінолу з температурою кипіння  $83^\circ$  (за літературними даними —  $82,85^\circ$ ).

Це становить 22,22% від теорії.

Продукт змішується з водою у всяких відношеннях і дає алкогольят з натрієм.

### Синтез метилпропілкарбінолу

Вказівки, що є в літературі, говорять про значно меншу реакційну здібність пропіл- і бутілгалоїдних похідних у відношенні до магнію.

Рекомендується для збільшення виходу магнійорганічної сполуки використовувати активатори  $I_2$ ;  $CH_3I$ ;  $C_2H_5I$ ;  $CS_2$ .



Як активатор ми використовували  $\text{CH}_3\text{I}$ , додаючи дві краплі його до магнію, вкритого ефіром. При введенні параальдегіду в сферу реакції грудочки взагалі не утворювалися, що говорить також за зменшення реакційної здатності із збільшенням радикалу.

Для реакції брали:

|                                                      |         |
|------------------------------------------------------|---------|
| * Магнію . . . . .                                   | 3,64 г  |
| Параальдегіду . . . . .                              | 6,60 "  |
| $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (Kahlbaum) . . . . . | 18,45 " |
| Ефіру . . . . .                                      | 40,00 " |

Одержано було спирту з температурою кипіння  $117-120^\circ$  (за літературними даними  $118,5-119^\circ$ ) 2,1 г, що складає 17,55%.

Теоретичний вихід — 11,96 г.

При повторенні синтезу з кількостями в півтора рази більшими одержано метилпропілкарбінолу 3,14 г. Непрореагований параальдегід становить 2 г.

Теоретичний вихід розраховуємо, виходячи з частини, яка прореагувала:

$$\frac{3,14 \times 100}{17,6} = 17,8\%$$

Середній процент виходу метилпропілкарбінолу становить 17,67%.

Побічні продукти не досліджувались.

Ми намагались дослідити можливість використання параальдегіду для одержання ненасичених спиртів за Гріньяром.

Був синтезований метилалілкарбінол.

Для цього брали:

|                                                                 |         |
|-----------------------------------------------------------------|---------|
| Магнію . . . . .                                                | 1,46 г  |
| $\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}$ ( $t = 70-71^\circ$ ) . . . . . | 7,25 "  |
| Параальдегіду . . . . .                                         | 2,64 "  |
| Ефіру . . . . .                                                 | 36,00 " |

Спочатку реакція не йшла. Для активації добавляли кристалик йоду й 2 краплі  $\text{CH}_3\text{I}$ .

Реакція розпочалась при невеликому підігріванні на водяній бані і потім продовжувалась без підігрівання з спінюванням і утворенням жовтої муті. Спирту одержано 1,5 г з температурою кипіння  $120-122^\circ$ , що відповідає літературним даним для матилалілкарбінолу.

Процентний вихід не розраховувався, тому що завдяки температурі кипіння параальдегіду, близької ( $124^\circ$ ) до температури кипіння спирту, останній забруднюється параальдегідом.

При повторенні роботи з тими ж кількостями було одержано 1,61 г спирту.

Великий інтерес являє собою розв'язання питання про форму, в якій параальдегід вступає в реакцію. Цікаво знати, чи деполімеризується параальдегід в умовах реакції, а потім реагує з магнійорганічною сполукою, чи він реагує в своїй полімерній формі.

Для розв'язання питання було проведено декілька спроб.

Параальдегід нагрівався протягом 10 хвилин на водяній бані, яка кипіла, з: а) ефіром, б)  $RX$  і в) магнієм.

Реактивом на визначення присутності ацетальдегіду брався лужний розчин нітропрусиду натрію, з яким ацетальдегід дає червоне забарвлення.

### Наслідки спроб

а) При кипінні з ефіром параальдегід не деполімеризується, про що говорить відсутність забарвлення з лужним розчином нітропрусиду натрію.

б) При кипінні з  $RX$  деполімеризація не відбувається.

в) Після кипіння з магнієм спостерігається часткова деполімеризація.

Кількісне визначення величини деполімеризації не проводилось, хоча воно і являє собою великий інтерес для розв'язання питання про форму, в якій параальдегід вступає в реакцію. Це питання буде досліджуватись пізніше.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Терентьев. Z. f. anorg. Ch. 156.226 (1927).
2. Oddo C. 1911 I. 1855. Рунге. «Магнийорганические соединения».

Н. И. ЗЕМЛЯНСКИЙ и Е. Д. ЕРЕМИЦКАЯ. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПАРААЛЬДЕГИДА В РЕАКЦИИ ГРИНЬЕРА.

### Резюме

Среди многочисленных работ по синтезу предельных вторичных спиртов по Гриньяру через магнийорганические соединения, а также непредельных спиртов по Джильману—Яворскому, не освещен вопрос о возможности применения параальдегида вместо низкокипящего уксусного альдегида. Настоящей работой удалось установить:

1. Параальдегид реагирует с магнийорганическими соединениями в условиях синтеза Гриньяра с образованием соответствующих спиртов.
2. Выход спирта снижается с увеличением радикала магнийорганического соединения от 22,22% для  $CH_3MgI$  до 17,60% для  $C_2H_5Mg-Br$ .
3. При синтезе проходит побочная реакция с образованием кетона. Побочную реакцию можно избежать применением раствора параальдегида в сухом эфире.
4. Параальдегид реагирует с ненасыщенными магнийорганическими соединениями по Джильману—Яворскому.

Кафедра органической химии.

Работа поступила 15. IV. 1947 г.