

А. Г. Канкаян

Двумagneиeвый плумбид как восстановитель

Сообщение II

Положительные результаты восстановления нитросоединений с помощью двумagneиeвого плумбида (Mg_2Pb) [1] дали основание испытать его в качестве восстановителя кетосоединений.

Восстановление бензофенона

Известно, что в зависимости от условий восстановления и используемого восстановителя продуктами восстановления бензофенона могут быть бензгидрол, дифенилметан и бензпинакон, причем последнее соединение образуется, главным образом, при восстановлении бензофенона в кислой среде. Если восстановление бензофенона ведут водородом в присутствии коллоидальной платины, то получается дициклогексилметан. В этом процессе бензгидрол является промежуточным продуктом.

Опыты по восстановлению бензофенона двумagneиeвым плумбидом были проведены в водно-спирто-щелочной, в водно-спиртовой и в водной средах при температуре 50—70° при непрерывном перемешивании реакционной смеси. Из последней продукт восстановления извлекался эфиром (при наличии спирта он предварительно удалялся), выкристаллизовывался и высушивался.

Ввиду того, что в эфире хорошо растворим бензофенон, близкий по составу к бензгидролу, необходимо было во всех случаях проверить содержание бензофенона в продуктах восстановления. Проверка производилась пробой получения семикарбазона; все пробы дали отрицательный результат, что свидетельствовало об отсутствии бензофенона в продуктах восстановления.

Восстановление в водно-спирто-щелочной среде. Взято бензофенона 3 г, восстановителя 10 г, щелочи (10% раствора NaOH) — 25 мл, спирта — 25 мл*. Из эфирного раствора выкристаллизовалось 2,7 г вещества с т. пл. 64—65°, которое с концентрированной серной кислотой давало характерную темнокрасную окраску. Эти данные и результаты элементарного анализа характеризуют его как бензгидрол. Выход составляет 91,73% от теории.

Найдено %: С 84,73; 84,48; Н 6,57; 6,87**

$C_{13}H_{12}O$. Вычислено %: С 84,74; Н 6,56.

* Продолжительность всех опытов 2 часа.

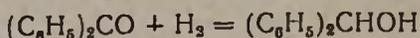
** Анализы произведены в аналитической лаборатории Химического институт АН АрмССР.

Восстановление в водно-спиртовой среде. Бензофенона 3 г, восстановителя 10 г, спирта 30 мл, воды 20 мл. Получено 1,96 г вещества с т.пл. 66—68°, которое с концентрированной серной кислотой давало характерную темнокрасную окраску. Эти данные и результаты анализа характеризуют его как бензгидрол. Выход составляет 65% от теории.

Найдено %: С 84,07; 84,48; Н 6,99; 6,75
Вычислено %: С 84,74; Н 6,56.

Восстановление в водной среде. Так как бензофенон в воде не растворяется, его восстановление в указанной среде идет трудно. Продукт восстановления имел точку плавления 64—66°, с концентрированной серной кислотой давал характерную темнокрасную окраску. Выход не превышал 30,51% от теории.

Примененный при всех опытах восстановитель содержал 18,86% магния. Следовательно, 10 г восстановителя могут выделить 1740 мл водорода, что в 4,7 раза больше, чем требуется по реакции:



Восстановление бензофенона проведено также в безводной среде следующим образом: для обезвоживания 96% спирта 50 мл его были обработаны рассчитанным количеством сплава*, затем к спирту был добавлен бензофенон (3 г) и необходимое количество (10 г) восстановителя. Опыт при температуре 50—70° проведен в течение двух часов с непрерывным перемешиванием реакционной смеси, после чего к полученной массе добавлена вода, а спирт удален; затем из реакционной массы эфиром извлечен продукт восстановления бензофенона. Вещество, выкристаллизованное из эфирного раствора, плавилось при 63—65° и с концентрированной серной кислотой давало темнокрасную окраску. Эти данные и результаты анализа характеризуют его как бензгидрол. Выход составлял 58,10% от теории.

Найдено %: С 84,84; 84,68; Н 6,97; 7,12
Вычислено %: С 84,74; Н 6,56.

Вышеприведенные данные говорят о протекании реакции между спиртом и Mg_2Pb^{**} и о возможности восстановления органических веществ испытуемым восстановителем в безводной среде, что еще больше расширяет область применения двумагниевого плумбида в качестве восстановителя.

Восстановление тетраметил-4,4'-диаминобензофенона (кетона Михлера)

Продуктами восстановления кетона Михлера, в зависимости от применяемого восстановителя и условий, могут оказаться тетраметил-

* По реакции $Mg_2Pb + 4H_2O = Pb + 2Mg(OH)_2 + 2H_2$.

** Вероятно, по реакции: $4C_2H_5OH + Mg_2Pb = 2(C_2H_5O)_2Mg + Pb + 2H_2$.

*** В различных абсолютно-спиртовых средах.

-4,4'-диаминобензгидрол, тетраметил-4,4'-диаминодифенилметан или тетра-(4-диметиламинофенил)этиленгликоль.

Взято кетона 2 г, восстановителя 10 г, спирта 25 мл, воды 25 мл. температура реакции 60–70°.

По истечении времени опыта по восстановлению кетона Михлера спирт удалялся, продукт восстановления извлекался из реакционной массы эфиром*, выкристаллизовывался и высушивался.

Продуктом восстановления в водно-спиртовой среде оказался тетраметил-4,4'-диаминобензгидрол — 1,51 г, с точкой плавления 98–100°. Его спиртовый раствор с уксусной кислотой давал характерное интенсивное синее окрашивание. Выход 75% от теории.

Найдено %: N 10,47; 10,03

Вычислено %: N 10,36.

Проведенные нами предварительные опыты качественного характера показали, что исследуемый сплав восстанавливает также антрахинон и индиготин; результаты детального исследования этих реакций будут опубликованы позже.

Проведенные опыты в совокупности характеризуют двумажниевый плумбид как восстановитель, который может найти практическое применение для восстановления кетонов** по схеме: $>C=O \rightarrow >C-OH$.

В ы в о д ы

Двумажниевым плумбидом в различных условиях и средах (кроме кислой) были восстановлены бензофенон и кетон Михлера с образованием соответствующих гидролов.

Бензгидрол с выходом 91,73% от теории был получен при восстановлении бензофенона в водно-спирто-щелочной среде.

Восстановление бензофенона проведено также в абсолютном спирте. Двумажниевый плумбид обезживает спирт и затем, с выделением водорода, реагирует с ним, что дает возможность еще больше расширить область применения Mg, Pb в качестве восстановителя. Выход бензгидрола составлял 58%, а максимальный выход гидрола Михлера — 75% от теории.

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VI 1957

* Кетон Михлера в эфире растворяется очень трудно.

** Испытуемый восстановитель превращает хинон в водной и водно-спиртовой среде в хингидрон.

Ա. Գ. Քանխանյան

ՄԱԳՆԵՋԻՌԻՄԻ ՊԼՈՒՄԲԻԴԸ ՈՐՊԵՍ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆԻՉ

Հաղորդում II

Ա մ փ ո փ ու մ

Նախորդ աշխատանքներով ցույց ենք տվել, որ մագնեզիումի պլումբիդի ազդեցության տակ օրգանական նիտրոմիացութլունները բարձր ելքերով վերականգնվում են համապատասխան ամինամիացութլունների: Ներկա հաղորդումը նվիրված է նույն վերականգնիչի օգտագործմանը՝ կետոնների վերականգնման ռեակցիայում:

Պարզված է որ բենզոֆենոնը և Միխլերի կետոնը մագնեզիումի պլումբիդով վերականգնվում են համապատասխան հիդրոլիների, ընդ որում բենզիդրոլի մաքսիմալ ելքը կազմում է $91,70\%$, իսկ Միխլերի հիդրոլինը— 75% : Պարզված է նաև, որ բենզոֆենոնի վերականգնումը կարելի է իրականացնել և անջուր արկոհոլի միջավայրում: Այս հանգամանքը էլ ավելի ընդլայնում է մագնեզիումի պլումբիդի, որպես վերականգնիչի կիրառման ընդհանուր:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Канкаян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 409 (1958).