

О механизме реакции Перкина

Относительно механизма синтеза коричной кислоты по Перкину в химической литературе существуют самые разнообразные объяснения. Авторы на основании экспериментальных исследований дают различные объяснения, но до сих пор механизм реакции остается не вполне выясненным.

Перкин¹⁾ в своих работах подробно сообщает о синтезе непредельных ароматических кислот. Так, им получена коричная кислота из двух частей бензойного альдегида, одной части уксуснонатриевой соли и двух частей уксусного ангидрида. Применяя вместо уксуснонатриевой соли другие соли жирных кислот, автор приходит к выводу, что конденсация происходит исключительно между альдегидом и ангидридом; соль играет роль водоотнимающего средства. На составе продукта природа соли не отражается. Из бензойного альдегида и уксусного ангидрида получается только коричная кислота, независимо от взятой соли жирной кислоты.

Конрад²⁾ также утверждает, что реакция происходит между альдегидом и ангидридом. Но Фиттиг³⁾ с сотрудниками на основании опытных данных находят, что течение реакции иное, чем описывает Перкин. Они утверждают, что конденсация происходит не между альдегидом и ангидридом, а между альдегидом и солью; ангидрид действует, как водоотнимающее средство. Состав продукта зависит от состава соли, а не от ангидрида.

Опыты ставились Ch. Stuart⁴⁾ и F. Slocum. Ch. Stuart⁴⁾, нагревая бензойный альдегид, пропионово-кислый натрий и уксусную кислоту при 180-200°, получил большое количество фенил-кротоновой кислоты и немного коричной кислоты. F. Slocum⁵⁾ нагревал при различных температурах бензойный альдегид, уксусный ангидрид и маслянокислый натрий; при 100° в течение 60 часов он получил большое количество фенилангеликовой кислоты, мало коричной кислоты. При 150° количество коричной кислоты увеличивается, при 180° коричной кислоты получилось 10 частей, а фенилангеликовой кислоты 1 часть.

На основании экспериментальных исследований авторы дают следующее объяснение: при 100° происходит реакция между альдегидом и солью. При высокой температуре наступает сначала взаимодействие между уксусным ангидридом и солью—в результате получают: ангидрид масляной кислоты и уксуснонатриевая соль, последняя и реагирует с бензойным альдегидом.

1) W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1887. I. 390; J. Th. 1887, 789.

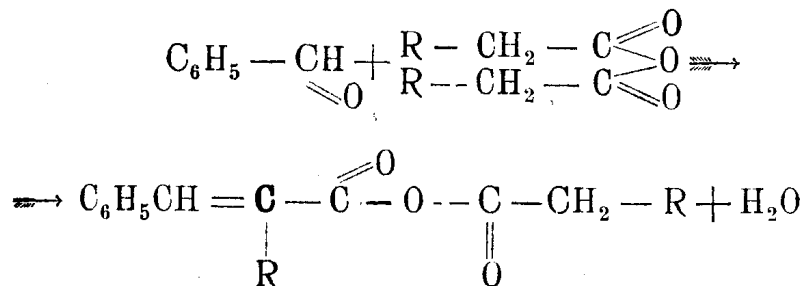
2) M. Conrad und C. A. Bischoff, Ann. Chem. Pharm. 204, 187.

3) R. Fittig, Ann. Chem. Pharm. 195, 171; 216, 115; 227, 48, 50; B. 14, 1824; 16, 1436.

4) Ch. Stuart, Ann. 227, 50.

5) F. Slocum, Ann. 227, 53.

Ф. Tiemann и R. Kraatz¹⁾ предполагают, также как Fittig, что при высокой температуре сначала происходит взаимодействие между ангидридом и солью, а затем наступает конденсация, но не между альдегидом и солью, как думает Fittig, а между альдегидом и вновь образовавшимся ангидридом по уравнению:



При разложении водой получается коричная кислота или коричная кислота с боковой цепью.

A. Michael²⁾ на основании опытных данных так же, как предыдущие авторы, приходит к выводу, что реакция происходит между альдегидом и ангидридом. Он ставит ряд опытов сначала с двумя компонентами: ангидридом и солью, а затем с тремя компонентами: ангидридом, солью и альдегидом. Опыты показали, что взаимодействие между уксусным ангидридом и маслянокислым натрием наступает при 100°. Масляный ангидрид с уксусонатриевой солью реагирует при 150°, причем уксусного ангидрида образуется очень мало; при 180° выход уксусного ангидрида значительно увеличивается. Уксусный ангидрид с капроновой солью реагирует тотчас при 100°. Далее, нагревая при 100° в течение 225 часов бензойный альдегид, масляный ангидрид и уксусонатриевую соль, автор получил 1 часть коричной кислоты и 14 частей фенилангеликовой кислоты. При нагревании бензойного альдегида, уксусного ангидрида и маслянокислого натрия при 100° в течение 225 часов он получил коричную и фенилангеликовую кислоты в отношении 1:2. Подвергая нагреванию в течение 300 часов при 100° бензойный альдегид, капроновый ангидрид и уксусонатриевую соль он получил коричную и бутилкоричную кислоты в отношении 1:5. Одновременно из уксусного ангидрида и капроновонатриевой соли получил первой 5 частей и последней 9 частей.

На основании приведенных результатов автор приходит к заключению, что реакция происходит между альдегидом и ангидридом.

J. Nef³⁾ из своих опытов делает вывод, что при реакции Перкина сначала образуется бензилидендиацетат, как промежуточный продукт, который далее реагирует с солью жирной кислоты.

J. Nef⁴⁾, изучая реакцию между бензойным альдегидом и уксусным ангидридом при различных условиях, приходит к заключению, что бензилидендиацетат образуется в большом количестве при прибавлении уксусной кислоты; в отсутствии уксусной кислоты бензилидендиацетат не получается ни при обыкновенной температуре, ни при нагревании.

¹⁾ F. Tiemann und R. Kraatz, B. 15, 2061, 10, 68.

²⁾ A. Michael, B. 34, 918 (1901).

³⁾ J. Nef, Ann. 298, 309.

⁴⁾ J. Nef, Ann. 298, 277.

А. Geuther'у ¹⁾ удалось получить бензилидендиацетат в ничтожном количестве из бензойного альдегида и ангидрида при нагревании в запаянном сосуде при 230°.

Совсем другие результаты получаются при прибавлении уксусной кислоты; реакция наступает при стоянии в запаянной трубке уже при комнатной температуре. Но если уксусную кислоту заменить на соль, то получается коричневая кислота. Коричневая кислота получается из бензилидендиацетата и уксуснонатриевой соли, но только в небольшом количестве; при прибавлении уксусной кислоты количество коричневой кислоты возрастает.

При нагревании до 180° смеси: бензойного альдегида, уксусного ангидрида и уксусной кислоты—коричневая кислота не образуется. При нагревании смеси: бензойного альдегида, уксусной кислоты и уксуснонатриевой соли до 180° коричневая кислота также не образуется.

Из полученных результатов автор делает вывод, что при реакции Перкина принимают участие ангидрид и диацетат.

Н. М. Meyer и R. Beer ²⁾ в своей работе указывают, что при нагревании бензойного альдегида, уксусной кислоты и уксуснонатриевой соли до 180° коричневая кислота не образуется, но если применять вместо бензойного альдегида другой более активный альдегид, например, O—хлорбензойный альдегид, или заменить катион натриевой соли на более энергичный катион, то можно получить коричневую кислоту без участия ангидрида. Так бензойный альдегид с 2 мол. уксуснокалиевой соли и 3 мол. уксусной кислоты дает при нагревании в течение 26 часов 30—40% коричневой кислоты. O—хлорбензойный альдегид с уксусно-калиевой солью в присутствии уксусной кислоты дает 78,6% хлоркоричневой кислоты. На основании опытных данных авторы находят, что реакция Перкина может протекать без участия ангидрида.

J. Reich и P. Chaskelis ³⁾ находят, что реакция Перкина может протекать двояким образом в зависимости от соли. Если взять натриевую соль малоновой кислоты, содержащую очень подвижный водородный атом, то она способна реагировать без помощи уксусного ангидрида; но если взять соль с малоподвижным водородным атомом (CH₂COONa), то необходимо участие уксусного ангидрида. В этом случае образуется диацетат, который затем реагирует с уксуснонатриевой солью.

P. Kalnin ⁴⁾ утверждает, что конденсация протекает не между солью и альдегидом, но между альдегидом и ангидридом. Соль играет роль катализатора, она может быть заменена другими катализаторами, не дериватами карбоновых кислот. Особенно пригодны для этой цели третичные основания: пиридин, хинолин, диэтилбензиламин, бензилпиперидин и триэтиламин. Далее, автор полагает, что уксусный ангидрид реагирует своей энольной формой, альдегид же присоединяется к энольной форме уксусного ангид-

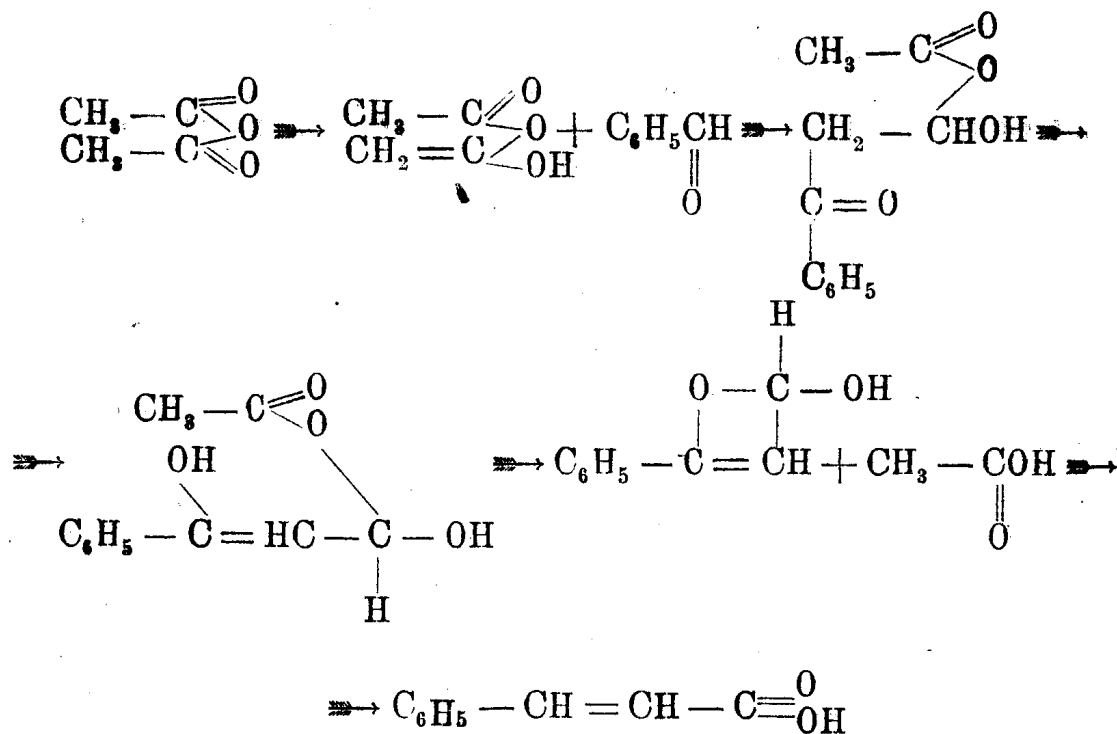
¹⁾ A. Geuther, Ann 106, 251.

²⁾ H. Meyer and R. Beer C. 1913, 1, 2121. Monatshefte f. Ch. 34, 649.

³⁾ J. Reich und P. Chaskelis C. 1916, 11, 905; Bull. soc. Chem. de France 19, 287.

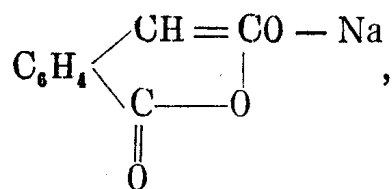
⁴⁾ P. Kalnin C. 1929, 11, 562; C. 1932, I, 816; B. 64, 2935 Helv. chim. Acta. 11, 977.

ряда, при чем альдегидный водород имеет решающее значение. Согласно такому объяснению он дает реакции Перкина следующую схему:

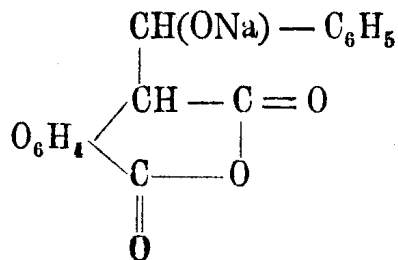


R. Kuhn и S. Jshikawa¹⁾ на основании своих опытов присоединяются к взгляду, высказанному Калниным.

E. Müller²⁾, проведя опыты с гомофталевым ангидридом в присутствии трифенилметилнатрия, нашел, что сначала получается энолят



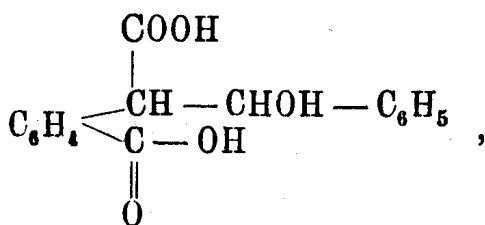
который при взаимодействии с бензойным альдегидом по Калнину должен бы дать бензальгомофтальевую кислоту, однако же получается соединение:



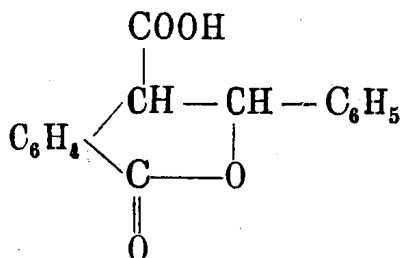
1) R. Kuhn und S. Jshikawa. C. 1932, I, 60; B. 64, 2347.

2) E. Müller, C. 1932, I, 815; Ann. 491, 251.

Последнее при омыливании дает оксикислоту:



но не в свободном виде, а в виде лактона



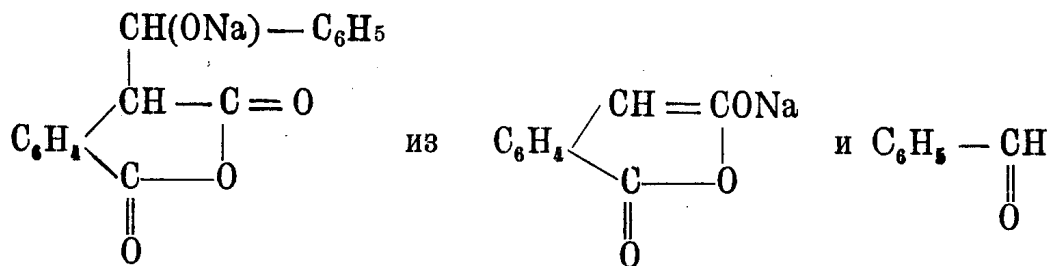
На основании полученных данных Мюллер находит, что его опыты подтверждают взгляд Калнина и Куна относительно энolia, как действующей формы уксусного ангидрида, но не подтверждают дальнейших объяснений Калнина о присоединении бензойного альдегида к энольной форме уксусного ангидрида. Кроме описанных опытов Мюллер указывает на бензоилцианид, который реагирует с уксусным ангидридом, несмотря на отсутствие альдегидного водородного атома. Автор находит, что для синтеза Перкина необходимо присутствие карбонильной группы и ангидрида, способного таутомерно переходить в энольную форму. Сначала получается оксикислота, которая при высокой температуре отщепляет воду. При отсутствии необходимого водородного атома реакция останавливается на образовании оксикислоты.

Я присоединяюсь к мнению, высказанному Мюллером в отношении присоединения ангидрида к бензойному альдегиду, а не наоборот. Калнин указывает на подвижность водородного атома метильной группы ангидрида, но если указанный водородный атом подвижен и способен перемещаться к кислороду, то с таким же успехом он может присоединяться к карбонильной группе альдегида. На основании опытов Мюллера скорее можно прийти к заключению, что для синтеза Перкина вовсе не необходима таутомерная перегруппировка уксусного ангидрида в энольную форму.

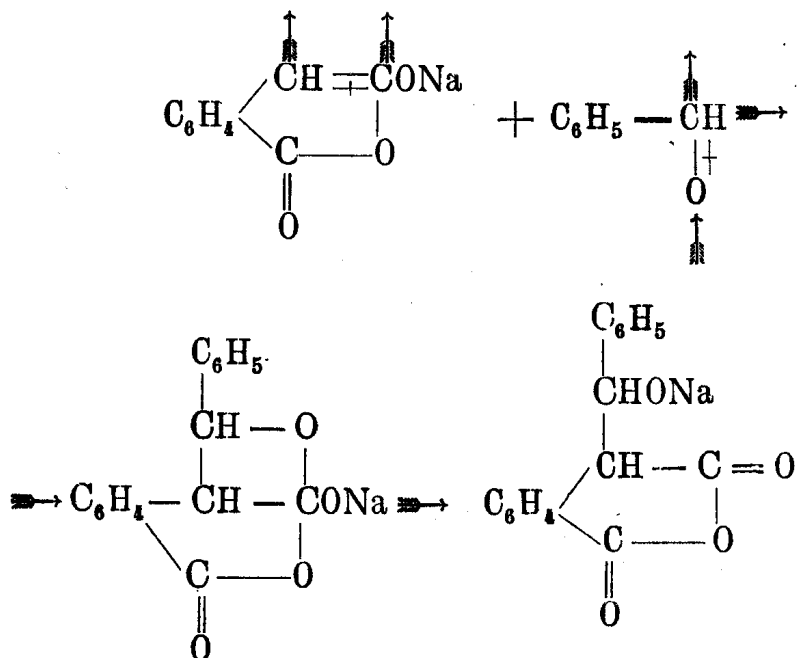
Необходима только большая подвижность водородного атома в соседнем звене¹⁾. Параллелизм со способностью к образованию энольной формы

¹⁾ Эти соображения могут быть применимы и ко всем реакциям подобного типа. Вопрос, напр., действительно ли синтезы с ацетоуксусным и малоновым эфирами проходят через энольную форму. Ведь присоединение галоидных алкилов к двойным связям, кажется, никогда не наблюдалось. Не исключена возможность, что и тут натриевое соединение ацетоуксусного эфира просто реагирует по вполне воз-

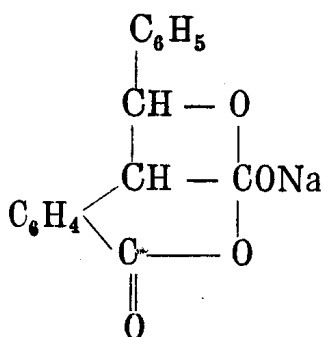
представляется вполне естественным, так как последнее требует подвижности того же водорода. Так Мюллер получил соединение.



повидимому, по схеме:

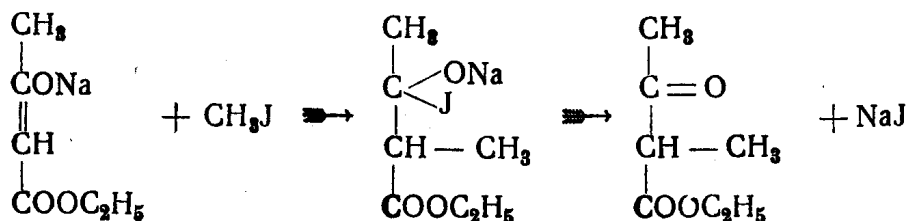


но образование

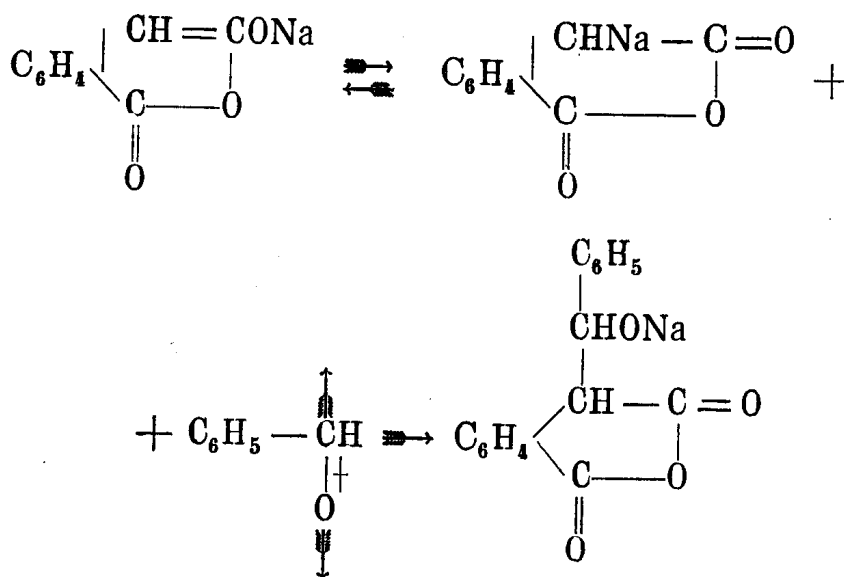


с четырехчленным кольцом

можно для него с натрием при углероде, так как натрий также должен легко перескакивать с места на место, как и водород.



кажется мало вероятным, вероятнее всего, что реакция идет так:



т. е. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} | \\ \text{CH}=\text{CONa} \\ | \\ \text{C}-\text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ реагирует не энольной формой.

Из данных J. Neř'a, A. Geuther'a, J. Reich'a и других можно сделать предположение, что реакция Перкина протекает одновременно в двух направлениях в зависимости от температурных и других условий:

