

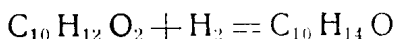
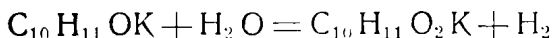
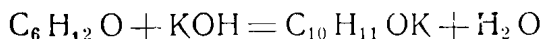
Из лаборатории Органической Химии Сибирского Технологического Института.

К вопросу о механизме реакции Канниццаро.

Относительно механизма реакции Канниццаро было высказано несколько предположений.

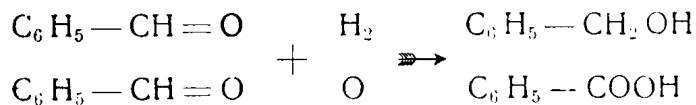
Вёлер и Либих¹⁾ впервые указали, что при действии спиртового раствора едкого кали на бензойный альдегид образуется бензойнокалиевая соль и масло, которое ими не было исследовано,

Такое же превращение наблюдали Жерар и Кагур²⁾ при действии едкого кали на куминовый альдегид; масла образующегося рядом с куминовокалиевой солью, они также не исследовали, но предположительно дали реакции такое объяснение:



Канниццаро³⁾ первый установил природу масла; оно представляло собой бензиловый спирт. Этим было доказано, что одна молекула альдегида восстанавливается в спирт, другая окисляется в кислоту.

В. Мейер⁴⁾ нашел, что при действии крепких спиртовых растворов едкого кали и едкого натра на бензойный альдегид получаются бензиловый спирт и бензойнокалиевая соль. Механизм реакции Канниццаро он объясняет так:



т. е. он считает, что альдегиды в щелочных растворах присоединяют элементы воды, причем одна частица альдегида восстанавливается, другая окисляется.

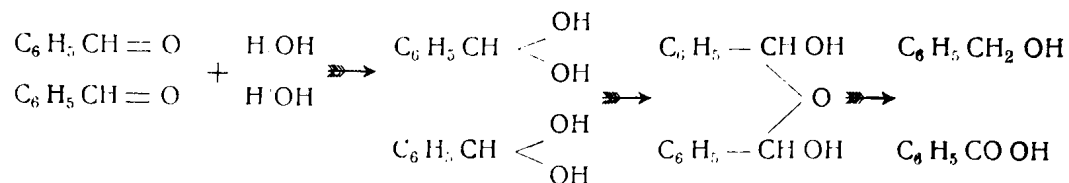
¹⁾ Wöhler und Liebig, Lieb. Ann. 3, 254.

²⁾ Gh. Gerhardt et A. Cahours, Ann. ch. phys. [3] 1, 79.

³⁾ G. Cannizzaro, Lieb. Ann. 88, 129.

⁴⁾ V. Meyer, Ber. 10, 1740.

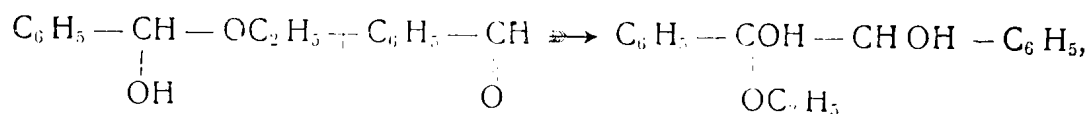
Участие воды в реакции Канниццаро признает необходимым также А. Е. Фаворский¹⁾, но только он не рассматривает ее, как реакцию одновременного восстановления и окисления. Механизм реакции Канниццаро А. Е. Фаворский толкует так:



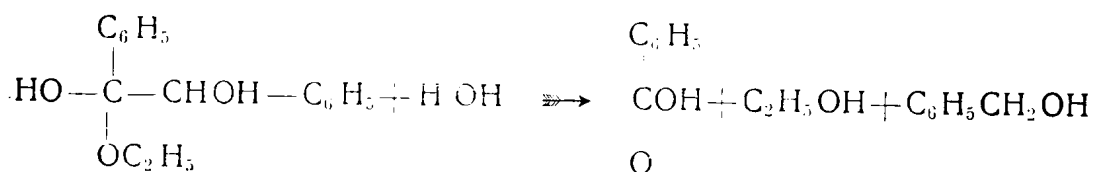
По мнению Нефа²⁾ из бензойного альдегида в присутствии щелочи и спирта образуется сначала продукт присоединения:



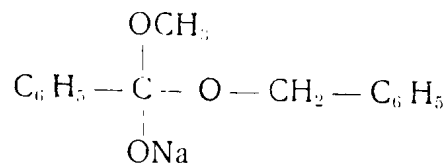
который с другой частицей альдегида переходит в промежуточный продукт:



последний под влиянием слабой щелочи (KCN) теряет алкоголь и дает бензоин, а в присутствии более сильной щелочи или этилата натрия расщепляется на бензойную кислоту и бензиловый спирт:



Кляйзен³⁾ нашел, что под влиянием метилата натрия бензойный альдегид дает промежуточный продукт:

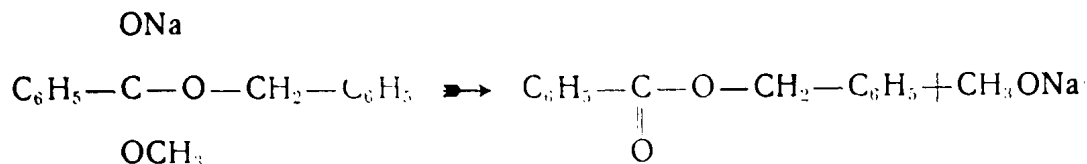
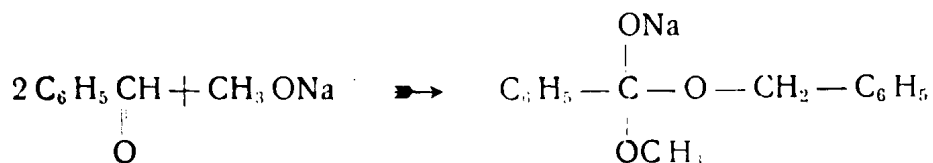


1) Ж. Р. Ф. Х. О. 27. 44.

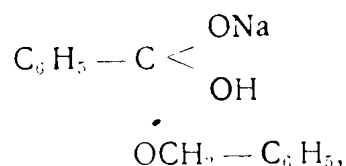
2) J. U. Nef, Lieb. Ann. 287, 342.

3) L. Claisen, Ber. 20, 646.

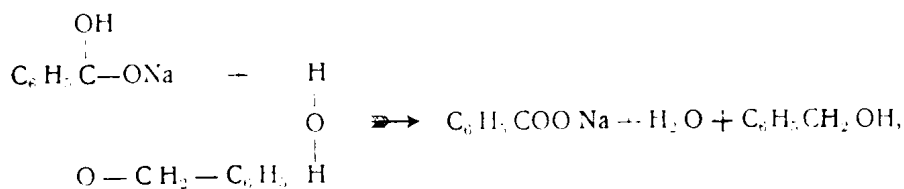
который водой разлагается на бензойную кислоту и бензиловый спирт; при разложении же ледяной уксусной кислотой и при нагревании превращается в бензойно-бензиловый эфир и алкоголят:



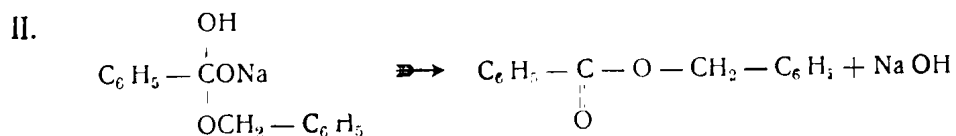
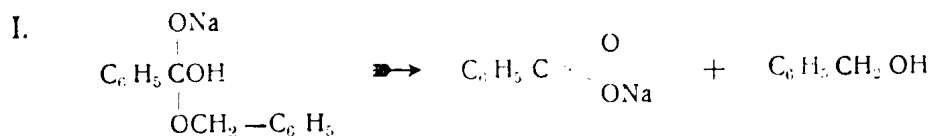
Подобный же взгляд высказывают Ч. Кон и В. Трэнтом¹⁾ ими получен этот же эфир при действии крепкого водного раствора едкого натра на избыток бензойного альдегида. Эти авторы предполагают, что при прибавлении небольшого количества едкого натра к бензойному альдегиду образуется соединение:



подобное Кляйзеновскому. В присутствии воды оно разлагается по уравнению:

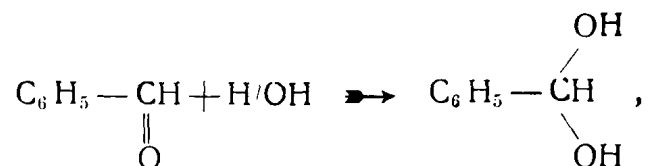


в отсутствии воды распад протекает двояко:

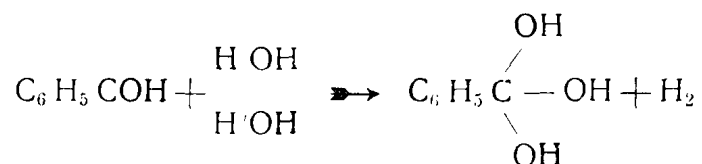


¹⁾ J. Chem. Soc. 75, 1155.

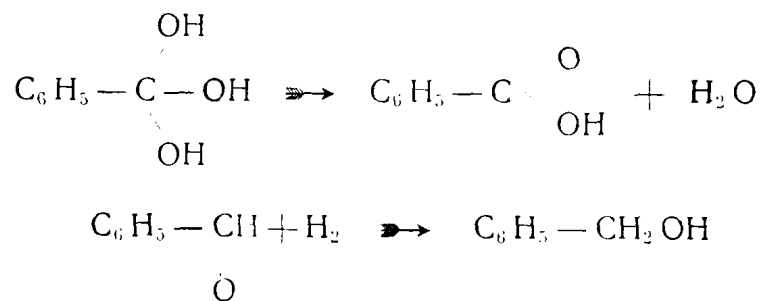
Неф¹⁾ предлагает еще такое объяснение. Бензойный альдегид в присутствии водного раствора щелочи присоединяет воду с образованием гидрата:



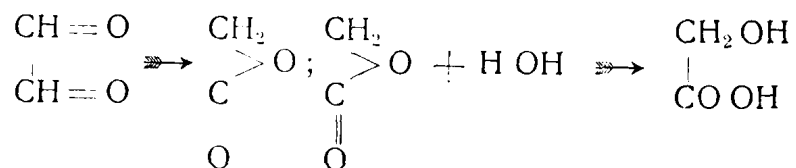
который, теряя воду, превращается в $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COH}$; последний разлагает воду с образованием ортогидрата бензойной кислоты и водорода:



Ортогидрат распадается на воду и бензойную кислоту, а водород восстанавливает альдегид в спирт:



Форкран²⁾ нашел, что содержащий воду глиоксаль при нагревании переходит в гликолид и далее в гликолевую кислоту:



В. Мейер и А. Е. Фаворский объясняют превращение глиоксала в гликолевую кислоту вышеописанными схемами.

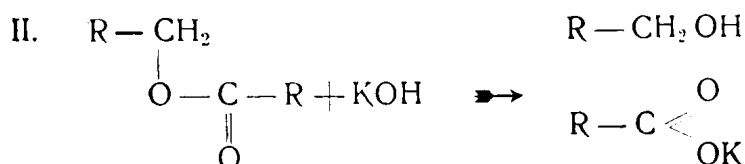
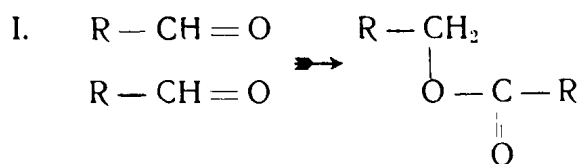
В. Е. Тищенко³⁾ нашел, что при действии алкоголятов магния, цинка и алюминия на предельные и ароматические альдегиды происходит сложно-эфирная конденсация, как в опытах Кляйзена с бензойным. Он утверждает, что реакция Канницаро совершается в две

¹⁾ J. U. Nef, Lieb. Ann. 298, 301.

²⁾ Bull. Gos. Ch. Par. 41, 242.

³⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 38, 382.

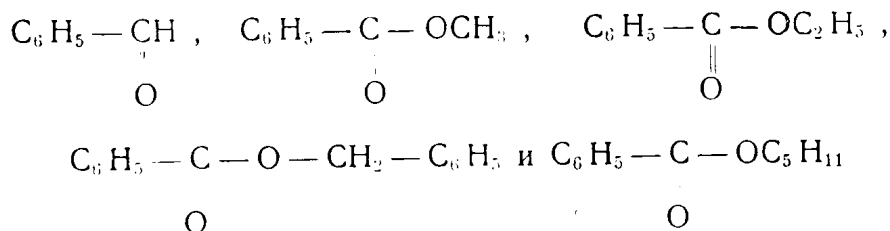
фазы: сперва образуется сложный эфир, а затем он разлагается щелочью на спирт и соль кислоты.



А. Либен и А. Франке¹⁾ предполагали, что во всех случаях, где применима реакция Канниццаро, альдегид превращается сначала в сложный эфир, который далее омыляется на спирт и кислоту.

Подобные же взгляды высказывают А. Е. Чичибабин²⁾ и С. Н. Реформатский³⁾. Так Чичибабин указывает, что реакция Канниццаро является особым случаем реакции, открытой Тищенко, т. е. бензойный альдегид под влиянием едкого кали дает бензиловый эфир бензойной кислоты, который от действия той же щелочи обмыливается, распадаясь на спирт и соль кислоты.

В. Е. Тищенко, Л. Вельц и И. Рабцевич-Любовский⁴⁾ изучая действие алкоголятов натрия на



при условиях описанных Кляйзенем, показали, что во всех случаях образуется $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, а не продукты присоединения; далее было найдено, что $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ при низкой температуре из алкоголята и эфира бензойной кислоты не получается; кроме того ими было указано, что вода, находящаяся в алкоголе, разлагает алкогольят и получившаяся щелочь обмыливает эфир. Таким образом объяснение Кляйзена для реакции Канниццаро оказалось неприемлимым. Авторы указывают, что $\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}\text{H}$ под влиянием алкогольят

неизвестным образом конденсируются в $\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$. При действии на эту смесь воды получается (из алкогольята) щелочь,

1) Adolf Franke, Mon. 21, 1122.

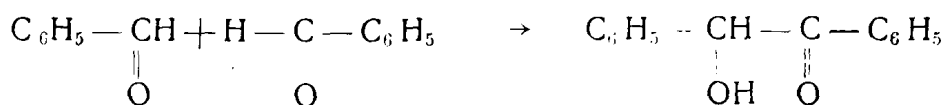
2) Основные начала Органической химии, 539 (1929).

3) Начальный курс Органической химии, 231 (1930).

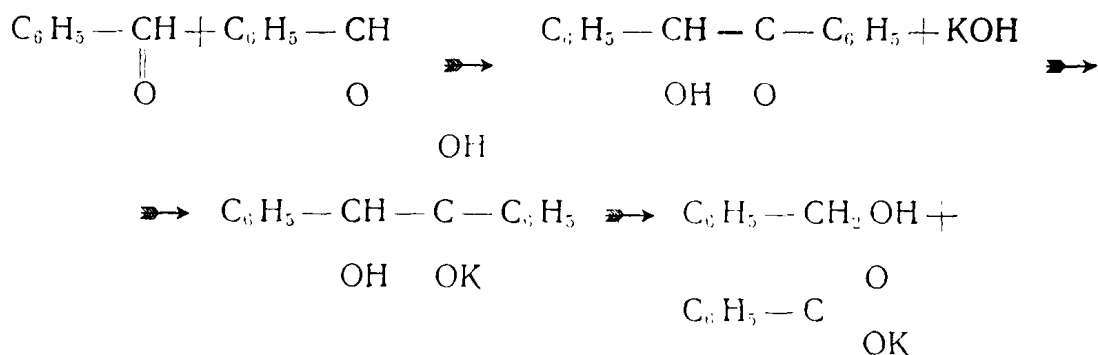
4) W. Tischtschenko, L. J. Woelz und J. Rabceviez-Lubowsky, Journ. f. prakt. Ch.

которая $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ легко обмыливает; если заменить воду уксусной кислотой, то алкоголят переходит в ацетат и $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ не обмыливается.

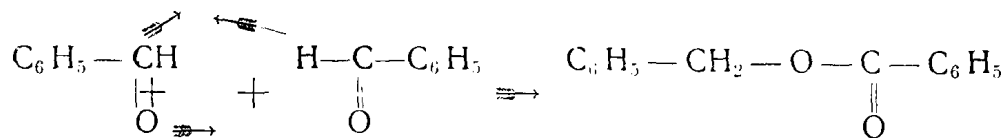
Под влиянием некоторых реагентов альдегиды, как известно, дают конденсацию другого типа с усложнением углеродного скелета молекулы. Напр., бензойный альдегид при действии раствора цианистого калия переходит в бензоин. Эта реакция протекает очевидно по схеме:



Б. В. Троновым¹⁾ была высказана мысль, что бензоин может быть промежуточным продуктом при реакции Канниццаро, так как дальнейшее действие щелочи вполне могло бы привести к бензильному спирту и соли бензойной кислоты:



В литературе есть указание²⁾, что действительно бензоин в присутствии щелочей распадается на соль кислоты и спирт. Однако несомненное получение бензильного эфира бензойной кислоты при опытах с алкоголятами³⁾ не может быть этим путем объяснено. К очень простой схеме можно придти, если принять, что две молекулы бензойного альдегида соединяются между собой не так, как это происходит при образовании бензоина, а в противоположном направлении; водород второй молекулы встанет к углероду первой, а остаток присоединится к кислороду, тогда получится бензильный эфир бензойной кислоты:



¹⁾ Известия Томского Технологического Института, том 45; (1924).

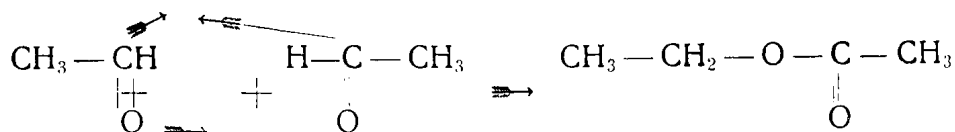
²⁾ Arthur. Lachman, C. 1923 III 1271.

³⁾ Carbide u. Carbon. Chemicals Corporation, uber. von: Charles O. Young C. 1927 II 1621 A. P. 1630593 (1925).

Надо думать, что альдегиды вообще могут конденсироваться в обоих направлениях и от природы катализатора, а также от других условий зависит то, какая из этих реакций будет преобладать в каждом данном случае.

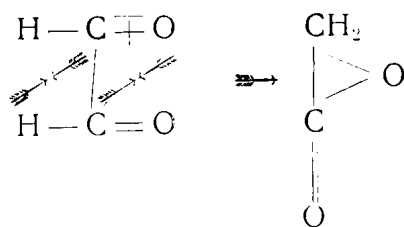
Так А. Лахман¹⁾ указывает, что при нагревании бензойного альдегида до 300° происходит реакция Канниццаро; бензила или бензоина не образуется. При действии же KCN в присутствии незначительного количества воды наступает бензоиновая конденсация.

Точно также альдегиды жирного ряда, кроме обычной альдольной конденсации, вполне могут реагировать с образованием сложного эфира по схеме:



Предлагаемое здесь толкование реакции Канниццаро хорошо объясняет результаты опытов В. Е. Тищенко²⁾ который показал, что кетоны, паральдегид и ацеталь неспособны к сложно-эфирной конденсации.

У глиоксаля сложно-эфирная конденсация протекает в пределах одной и той же молекулы:



¹⁾ Arthur Lachman, j Americ. Chem. Soc. 46, 708.

²⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 38, 520.