

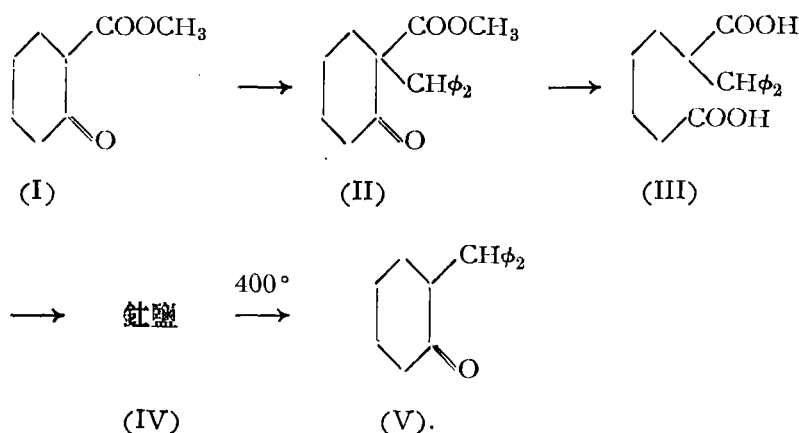
α -二苯甲基環己酮*

張 滂

(北京大學化學系)

爲了合成 α -二苯甲基環己酮(α -diphenylmethyl-cyclohexanone)(V), 作者首先試以環己酮的鈉化物與二苯氯甲烷或二苯溴甲烷進行縮合作用⁽¹⁾, 但所得到的產物是對稱的四苯乙烷, 因此轉向應用 β -羰基環己甲酸酯(β -keto-cyclohexane-carboxylic ester)與二苯鹵甲烷的作用, 獲得以下的結果:

β -羰基環己甲酸甲酯(methyl β -keto-cyclohexane-carboxylate) (I) 的鈉化物在沸苯中可以與二苯溴甲烷發生縮合作用, 生成 29% 產率的 α -二苯甲基- β -羰基環己甲酸甲酯 (methyl α -diphenylmethyl- β -keto-cyclohexane-carboxylate) (II)。



意料之外的是, 如用乙酯或用二苯氯甲烷, 在完全相同的作用情況下, 均不能獲得 (II), 得到的是對稱的四苯乙烷。另一現象是, 作用必須在苯中進行; 以乙醇作爲溶劑, 應用一般的 β -羰基羧酸酯與鹵代物的作用情況, 則生成物是二苯甲基乙醚 (benzhydryl ethylether)。發生以上現象的原因可能是一個具有立體障礙的分子, 二苯鹵甲烷就是一個這樣的化合物, 是需要較強的作用情況, 才能發生一定的作用, 甚至所用的 β -羰基羧酸酯都需要是一個較簡單的甲酯。

* 1953 年 3 月 22 日收到。本實驗係在英國劍橋大學所作。

(II)是不溶於水的,因此稀鹼溶液對於它沒有任何反應。以稀氫氧化鉀的酒精溶液進行水解,得到的不是一單純的產物;應用結晶分離未見有效。但是用10%的氫氧化鈉的酒精溶液水解(II),生成 α -二苯甲基庚二酸(III)。其結構式是根據酸鹼滴定的結果。

將 α -二苯甲基庚二酸的鉍鹽在高温裂解,未獲得任何產物,但它的鉍鹽的高温裂解物中,可以析得一羧基化合物,熔點 $108-110^{\circ}\text{C}$ 。根據 Blanc 定則⁽²⁾及作用的發展,此化合物是 α -二苯甲基環己酮。

實 驗 部 分

β -羧基環己甲酸甲酯(I):此化合物是根據“有機合成”(Org. Syn. II, 531)製備相應的乙酯的合成程序製備的。經多次試驗的結果,知道大部分的產物是一不能蒸餾的化合物。可能是一縮合物,因此產率很低。金屬鈉(45克)溶於無水甲醇(450毫升)後,在冰鹽混合劑中及攪拌下,冷卻至 -5° 。草酸甲酯(236克)溶於環己酮(196克),然後由一分液漏斗,在繼續攪拌下,滴入甲醇鈉的甲醇溶液,保持溫度不超過 10° 。加完之後,繼續攪拌一小時,在室溫下,放置一晚。在冰鹽混合劑中保持溫度在 10° 以下及攪拌下,滴入冰冷的硫酸溶液(70毫升濃硫酸溶於550毫升水中)以分解作用物。分解後的產物,倒入水中(3.5升), β -羧基環己草酸甲酯成黃色油狀物析出。於是用乙醚(1升)分兩次浸出。乙醚的浸出液在兩次水(200毫升)洗之後,以無水氯化鈣脫水。在溫水浴上,將乙醚餾盡,剩餘物在減壓下(水抽氣機)進行蒸餾,油浴的溫度保持在 120° 。首先餾過的是環己酮,當大部份的環己酮餾盡時,將油浴的溫度增高到 175° ,同時分解作用起始發生, β -羧基環己甲酸甲酯隨生成的一氧化碳餾過,直至溫度達到 160° 時為止。黃色的餾液,再經過一、兩次的蒸餾,獲得無色液狀酯化合物,沸點 $100-103^{\circ}/13$ 毫米。產量:40克;產率:12.6%。

二苯溴甲烷:此化合物是根據 Norris, Thomas 及 Brown 的方法⁽³⁾製備的。加熱二苯甲烷(235克)到 160° ,滴入純溴(72毫升,225克),產生的溴化氫,用水吸收。產物在減壓下蒸餾,無色的餾液,沸點 $172-3^{\circ}/14.5$ 毫米,在冷卻後,凝固成巨塊晶體。產量:300克;產率:88%。

β -羧基 α -二苯甲基環己甲酸甲酯(II):金屬鈉(6.6克)溶於無水甲醇(80毫升)後,加入 β -羧基環己甲酸甲酯(45克)。在減壓(水抽氣機)及隔絕水汽下,將甲

醇餾過(水浴溫度 65°)。在鈉化物析出成淺黃色固體後,繼續在 60° 及減壓下,保持四小時。將二苯溴甲烷(70 克)溶於純苯(250 毫升)後加入,然後加熱煮沸 30 小時。作用物用稀酸、碳酸鈉溶液及水洗滌,經過無水氯化鈣乾燥後,將苯在減壓下餾過,剩餘的液體在約 13 毫米的壓力下,繼續蒸餾。首先餾過的是未曾作用的 β -羧基環己甲酸甲酯,次一部分是二苯甲基醚,在溫度達到 160° 時中止。剩餘的深色液體即刻倒入甲醇(160 毫升)中, α -二苯甲基- β -羧基環己甲酸甲酯在冷卻後,結晶析出。由甲醇重結晶,熔點 $113-4^{\circ}$ 。產量:27.5 克;產率:29%。

分析: $C_{21}H_{22}O_3$ (分子量:322.2)

計算值: C% 78.21 H% 6.88

分析值: 77.9 6.88

α -二苯甲基庚二酸(III): 氫氧化鉀(27 克)溶於少量水中後,以乙醇(250 毫升)稀釋。加入 α -二苯甲基- β -羧基環己甲酸甲酯(29 克),煮沸 10 小時。乙醇在減壓下,儘量餾過,然後加水(500 毫升)。將水溶液用乙醚浸出,再以活性炭脫色並過濾後,加入稀酸, α -二苯甲基庚二酸成固體析出。溶於冰醋酸(80 毫升),加熱到 100° ,加入沸水(60 毫升),冷卻時, α -二苯甲基庚二酸以無色針狀晶體析出。數次重結晶後,熔點 $166-8^{\circ}$ 。產量:26 克;產率:88%。

分析: $C_{20}H_{22}O_4$ (分子量:326.4)

計算值: C% 73.56 H% 6.80

分析值: 73.2 7.06

滴定: 0.2211 克的二元酸中和 14.45 毫升 0.0935 N 的標準氫氧化鈉溶液,相當於 1.993 克分子,指出分子中含有兩個羧基。

α -二苯甲基庚二酸鈦鹽(IV): α -二苯甲基庚二酸(10.8 克),在振盪下,溶於 0.4N 的氫氧化鈉溶液(270 毫升);此溶液以 0.2N 的鹽酸溶液滴定到中和點之後(以酚酞為指示劑),在攪拌下,加入硝酸鈦溶液(10 克溶於 25 毫升水中)。鈦鹽成白色固體析出。過濾收集,在真空乾燥器中,以無水氯化鈣進行乾燥。產率:100%。

α -二苯甲基環己酮(V): α -二苯甲基庚二酸鈦鹽(14 克)放置在一只小型曲頸瓶中。曲頸瓶浸於砂浴中,其出口則與一水抽氣機銜接。加熱砂浴;溫度升高時,鈦鹽所吸附的少量的水,首先餾過,當溫度達到 150° 時,開始以水抽氣機抽氣。裂解在 200° 時開始,溫度繼續加高,最後保持在 $400-450^{\circ}$ 之間;裂解約需時兩個半小時。收集的半固化油狀餾液在溶於熱乙醇後冷卻時, α -二苯甲基環己酮成片狀

晶體析出。由乙醇重結晶後，熔點 $108-10^{\circ}$ 。產量：2.4 克；產率：28%。

分析： $C_{19}H_{20}O$ (分子量：264.2)

計算值：C% 86.3 H% 7.63

分析值 86.3 7.8

2:4-二硝基苯脲：2:4-二硝基苯肼(0.5 克)溶於濃硫酸(1 毫升)後，再溶於乙醇(8 毫升)中。 β -二苯甲基環己酮(0.3 克)溶於乙醇(5 毫升)後即刻加入。脲化合物逐漸由酒精溶液中，成黃色針狀結晶析出(15 分鐘)。用苯重結晶，黃色針狀晶體，熔點 206° ，同時變黑。

分析： $C_{25}H_{24}O_4N_4$ (分子量：444.2)

計算值：C% 67.53 H% 5.45 N% 12.61

分析值： 67.9 5.81 12.5

摘 要

β -羰基環己甲酸甲酯與二苯溴甲烷在沸苯中縮合生成的 α -二苯甲基- β -羰基環己甲酸甲酯，經水解生成 α -二苯甲基庚二酸。其鈷鹽在 $400-450^{\circ}$ 間裂解，生成 α -二苯甲基環己酮。

參 考 文 獻

1. A. Haller 法，見 *Comp. rend.* **156**, 1199 (1913); **157**, 179 (1913).
2. H. G. Blanc, *ibid.*, **144**, 1356 (1907).
3. J. F. Norris, R. Thomas and B. M. Brown, *Ber.* **43**, 2959 (1910).

α -Diphenylmethyl-cyclohexanone

Pang Chang

Peking University, Peking

Condensation of methyl β -keto-cyclohexane-carboxylate with diphenyl-bromomethane in boiling benzene gives rise to methyl α -diphenylmethyl- β -keto-cyclohexane-carboxylate. Hydrolysis of the keto ester with 10% alcoholic potash opens the ring to give α -diphenylmethyl-pimelic acid, the thorium salt of which, on pyrolysis at $400-450^{\circ}$, yields α -diphenylmethyl-cyclohexanone as expected.