ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

# СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Издание 2-е, дополненное и переработанное

Под общей редакцией *проф. Б. В. Иоффе*

ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ЛЕНИНГРАД, 1980

*Печатается по постановлению*
*Редакционно-издательского совета*
*Ленинградского университета*

УДК 542.95+542.97+542.941.2,4,7+542.942.7+541.144.7

**Современные методы органического синтеза.** Учебн. пос. Изд. 2-е, доп. и пер. / Мандельштам Т. В., Иоффе Б. В., Арцыбашева Ю. П. и др. Под ред. проф. Б. В. Иоффе. — Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. — 232 с. Ил. 31, табл. 23, библиогр. 82 назв.

В пособии излагаются техника проведения сложных органических синтезов с использованием гетерогенных катализаторов, сжатых и сжиженных газов и некоторые современные синтетические методы. Даются практические работы по применению карбенов в органическом синтезе, по реакции Фаворского, синтезу ацетиленовых углеводородов и спиртов в жидком аммиаке, получению алюмогидрида лития и его применению в качестве восстановителя, каталитическому гидрированию и очистке растворителей для спектроскопии. Описанию практических работ предшествуют теоретические главы, соответствующие некоторым разделам университетского курса «Современные методы органического синтеза». Второе издание дополнено специальными главами по фотохимическим синтезам и восстановлению органических соединений гидразином.

Книга предназначена для студентов старших курсов химических факультетов университетов. Она также может быть полезна химикам-исследователям, занимающимся синтезом органических препаратов.

С $\frac{20504-120}{076\,(02)-80}$ 98—8918030000

© Издательство Ленинградского университета, 1980 г.

ИБ № 979

**Современные методы органического синтеза**

Издание 2-е, дополненное и переработанное

Редактор *Л. П. Макаренкова*
Художественный редактор *А. Г. Голубев*
Технический редактор *А. В. Борщева*
Корректоры *С. К. Школьникова, Н. М. Каплинская*

Сдано в набор 02.01.80. Подписано в печать 27.06.80. Формат 60×90¹/₁₆.
Гарнитура литературная. Печать высокая. Бум. тип. № 1. Печ. л. 14.5. Уч.-изд. л. 14,02.
Тираж 3539 экз. Заказ 8. Цена 45 коп.
Издательство ЛГУ им. А. А. Жданова. 199164, Ленинград, В-164,
Университетская наб., 7/9.

Типография Изд-ва ЛГУ им. А. А. Жданова. 199164, Ленинград, В-164,
Университетская наб., 7/9.

## *ПРЕДИСЛОВИЕ*

Учебные планы химических факультетов всех университетов предусматривают лекционные и практические занятия по органическому синтезу для студентов старших курсов, специализирующихся по органической химии. Эта книга представляет собой учебное пособие и руководство к лабораторным работам по курсу «Современные методы органического синтеза», существующему на кафедре органической химии Ленинградского университета уже около двадцати лет.

Основная задача практикума — ознакомление студентов с техникой проведения более сложных синтезов, включающих работу со сжатыми и сжиженными газами, получение и очистку исходных реагентов и растворителей с аналитическим контролем их концентрации и чистоты, а также ознакомление с некоторыми реакциями и методами, не вошедшими по разным причинам в общий практикум по органической химии на третьем курсе. Первые четыре главы данного пособия соответствуют частично разделам лекционного курса «Современные методы органического синтеза», который студенты слушают параллельно с работой в лаборатории. Хотя по таким вопросам, как, например, синтезы на основе ацетилена и восстановление алюмогидридом лития, имеется достаточное число специальных монографий и обзорных статей, они, однако, мало пригодны для использования в качестве учебных пособий. Поэтому представлялось целесообразным предпослать описанию лабораторных работ краткие сведения о возможных применениях рассматриваемых методов синтеза, механизмах реакций и технике их проведения. В связи с возрастающим интересом к препаративной фотохимии и включением в учебный план курса органической фотохимии, одна из новых глав второго издания книги посвящена фотохимическим синтезам. Другая новая глава содержит сводку данных по использованию гидразина для восстановления орга-

нических соединений. Списки рекомендуемой литературы в конце каждой главы содержат ссылки на основные источники для более углубленного изучения, а также на оригинальные работы, послужившие основой предлагаемых методик.

Подбор практических работ отражает исторически сложившиеся и ставшие традиционными для органиков Ленинградского университета области научных интересов, включая ряд синтезов, до сих пор не фигурировавших в лабораторных практикумах.

Число синтетических реакций продолжает быстро увеличиваться, а сложность структуры синтезируемых соединений возрастает, так что выбор оптимальных путей синтеза теперь не может основываться исключительно на эрудиции и интуиции химиков. Проблема планирования сложных синтезов становится предметом самостоятельного исследования и выделяется в новую перспективную область органической химии, называемую «молекулярным дизайном». В связи с этим в «Приложении» даются краткие сведения о новых подходах к планированию лабораторных синтезов с объяснением соответствующей специальной терминологии и ссылками на основную литературу по этой проблеме.

Содержащиеся в «Приложении» примеры очистки растворителей предназначаются для студентов, специализирующихся по применению молекулярной спектроскопии в химии и проходящих практикум по синтезу органических препаратов по особой программе.

Первая глава книги написана Т. В. Мандельштам, вторая и четвертая — Ю. П. Арцыбашевой и Б. В. Иоффе, третья глава — Т. В. Мандельштам и Б. В. Иоффе, пятая глава — Б. А. Болотовым и В. И. Иванским при участии Ю. П. Арцыбашевой и Б. В. Иоффе, шестая глава — О. П. Студзинским и Л. Л. Родиной, а приложение — Т. В. Мандельштам, Ю. П. Арцыбашевой и Б. В. Иоффе. В организации практикума, проверке и отработке методик деятельное участие принимала К. П. Каткова.

Май 1979 г.

*Профессор Б. В. Иоффе*

# СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ КАРБЕНОВ

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАРБЕНАХ

### КАРБЕНЫ КАК ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ЧАСТИЦЫ

Методы органического синтеза часто бывает целесообразно классифицировать в соответствии с характером промежуточных частиц, которые участвуют в стадиях, определяющих строение продукта реакции. Это дает возможность объединять процессы не по внешнему признаку — виду разрываемых и вновь образующихся связей, а на основании их более глубокого внутреннего родства, что, в свою очередь, позволяет точнее предсказывать возможное направление, условия и побочные продукты еще неосуществленных реакций, принадлежащих к тому или иному известному типу. Так, среди реакций, в результате которых происходит наращивание углеродной цепи исходного соединения, различают процессы, идущие при участии свободных углеводородных радикалов, и процессы, в которых участвуют карбокатионы и карбоанионы. Эту классификацию можно дополнить реакциями с участием карбенов.

Карбенами называются неустойчивые электронейтральные соединения углерода общей формулы :CXY, где X и Y могут быть атомами водорода или любыми другими одновалентными атомами и группами (или одной двухвалентной группой). Место карбенов среди других промежуточных частиц с ненасыщенным атомом углерода показано в табл. 1. В табл. 2 приведены

*Таблица 1*

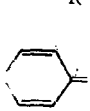
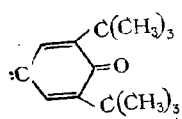
**Простые промежуточные частицы с ненасыщенным атомом углерода**

| Название частицы | Формула | Заряд | Число ковалентных связей | Число валентных электронов |
|---|---|---|---|---|
| Карбоанион | $X_3C^-$ | −1 | 3 | 8 |
| Радикал | $X_3C\cdot$ | 0 | 3 | 7 |
| Карбокатион | $X_3C^+$ | +1 | 3 | 6 |
| Карбен | $X_2C:$ | 0 | 2 | 6 |

некоторые основные типы карбенов и даны их названия. На внешней валентной оболочке углерода в карбенах имеется лишь секстет электронов. Это состояние приводит к большой реакционной способности и малой продолжительности жизни карбенов, поэтому в обычных условиях непосредственно наблюдать их не удается, но они столь же реальны, как и другие короткоживущие частицы: радикалы, карбокатионы и карбоанионы.

*Таблица 2*

**Основные группы карбенов**

| Заместитель при секстетном атоме углерода | Название группы карбенов | Примеры | |
|---|---|---|---|
| | | Формула | Название |
| H | Карбен | $:CH_2$ | Метилен |
| Галоген | Галокарбены | :CHCl | Хлоркарбен |
| | | $:CBr_2$ | Дибромкарбен |
| —COOR | Алкоксикарбонилкарбены | $:CHCOOCH_3$ | Метоксикарбонилкарбен |
| | | $:C(COOC_2H_5)_2$ | Бисэтоксикарбонилкарбен |
| —Ar | Арилкарбены | :CHPh | Фенилкарбен |
| —COR | Кетокарбены | $:CHCOCH_3$ | Ацетилкарбен |
| —Alk | Алкилкарбены | $:CHCH_3$ | Этилиден |
| $=C\begin{matrix}R'\\R''\end{matrix}$ | Алкенилиденкарбены | $:C=C(CH_3)_2$ | Изопропенилиденкарбен |
|  | Циклогексадиеноновые карбены |  | 1-Карбена-3,5-дитрет.-бутилциклогекса-2,5-диен-4-он |
| | Карбенациклоалканы | | Карбенациклопропан |

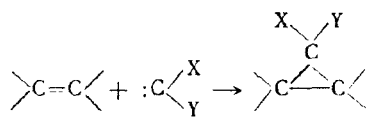
Проблема существования метилена и его ближайших гомологов занимала ученых еще в прошлом веке. В нашей стране (Бутлеров, 1861 г.) и за рубежом (Дюма, 1835 г.) делались неоднократные попытки получить такие соединения с помощью реакций α-элиминирования. При существовавшем тогда уровне экспериментальной техники эти попытки закончились неудачно. Позднее (Неф, 1897 г.) была выдвинута гипотеза о промежуточном образовании частиц с двухвалентным атомом углерода в ходе некоторых химических реакций. Эта гипотеза получила первое подтверждение в работах Штаудингера (1912 г.) и Райса и Глейзбрука (1933 г.), доказавших образование метилена при пиролизе диазометана и кетена. Хайн (1950 г.), изучая ки-

нетику гидролиза галоформов, пришел к заключению о возникновении в этой реакции дигалокарбенов,* а Деринг и Гофман (1954 г.) продемонстрировали способность этих частиц присоединяться к олефинам с образованием производных 1,1-дигалоциклопропана. Пионером химии карбенов в Советском Союзе был И. А. Дьяконов, который в 1949 г. показал, что при каталитическом разложении диазоуксусного эфира образуется этоксикарбонилкарбен, и в последующие годы (1951—1968 гг.) описал многие свойства этой частицы. В настоящее время получены данные, свидетельствующие о промежуточном образовании карбенов и во многих других реакциях.

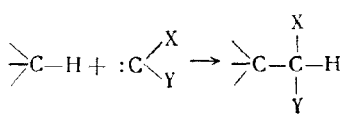
Относительно недавно удалось получить карбены в метастабильном состоянии при низких температурах: первым в 1962 г. был получен дифторкарбен при температуре 77 К в стекле из замороженного аргона (так называемый метод матричной изоляции). Позднее были получены в матрицах многие другие карбены — метилен, гало-, дигало-, фенил- и дифенилкарбены. Их строение подтверждено методами ИК, УФ, ЭПР и масс-спектрометрии. Совпадение экспериментальных данных о строении этих частиц с результатами квантово-химических расчетов делает достоверным реальное существование карбенов.

Карбены — очень реакционноспособные промежуточные частицы, принимающие участие в различных процессах. Для препаративной органической химии представляют интерес следующие реакции:

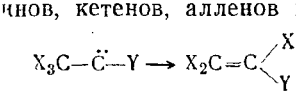
1. Присоединение карбенов по кратным связям с образованием трехчленных циклов, например:



2. Внедрение карбенов в простые связи с образованием гомолога исходного соединения или его производного, например:



3. Перегруппировки карбенов, ведущие к образованию циклопропанов, олефинов, кетенов, алленов и т. д., например:



* Сам термин «карбен» предложен в 1951 г. Дерингом, Уинстейном и Вудвордом.

## МЕТОДЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ КАРБЕНОВ. КАРБЕНЫ «СВОБОДНЫЕ» И «СВЯЗАННЫЕ»

В качестве источников карбенов для целей органического синтеза обычно используют алифатические диазосоединения или полигалогенопроизводные углеводородов.

Диазосоединения общей формулы $XYCN_2$ распадаются на азот и карбен в сравнительно мягких условиях: при простом нагревании, нагревании в присутствии катализатора или при освещении реакционной смеси ультрафиолетовым светом *:

$$\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C{=}N_2 \xrightarrow[\text{катализатор}]{h\nu,\ \Delta} N_2 + \begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!\!>\!C\!:$$

Температура, при которой разложение диазосоединений происходит с удобной для работы скоростью, зависит от характера заместителей X и Y. Диазометан разлагается на рассеянном свету уже при комнатной температуре. Электронодонорные заместители уменьшают стабильность диазосоединения, электроноакцепторные, наоборот, повышают. Использование катализатора позволяет снизить температуру разложения. В качестве катализаторов чаще всего применяют разнообразные соединения меди, а также некоторых других металлов. ** Исходя из диазосоединений обычно получают алкил-, арил-, кето- и алкоксикарбонилкарбены. Недостатком этого метода являются токсичность и взрывоопасность алифатических диазосоединений и их относительно малая доступность.

Удобный метод получения диалкил- и диарилкарбенов (метод Бамфорда — Стивенса) состоит в действии оснований (алкиллития, гидрида натрия или алкоголятов щелочных металлов) на *п*-толуолсульфогидразоны карбонильных соединений (1). При этом образуется соль (2):

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C{=}NNHSO_2C_6H_4CH_3 \xrightarrow[MB]{B^-} \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\!C{-}N\bar{N}SO_2C_6H_4CH_3 + BH,$$

(1) (2)

M — щелочной металл, $B^-$ — основание.

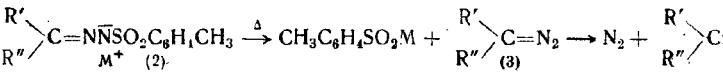
Сухая соль (2) или ее суспензия в высококипящем апротонном растворителе подвергается пиролизу, в результате чего образу-

---

* Подробнее об этой реакции см.: Dave V., Warnhoff E. W. The reactions of diazoacetic esters with alkenes, alkines, heterocyclic and aromatic compounds. — In: Organic reactions, vol. 18. New York, 1970, p. 217—401; Marchand A. P., McBrockway N. Carboalkoxycarbenes. — Chem. Rev., 1974, vol. 74, p. 431—469.

** Подробнее об этом см.: Мандельштам Т. В. О роли катализаторов в карбеноидном разложении алифатических диазосоединений. — В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 5. Л., 1976, с. 87—104.

ется диазосоединение (3). Некоторые диазосоединения могут быть выделены и потом разложены в среде олефина указанными выше методами. Другие разлагаются в момент образования на азот и карбен:



Для получения дигалокарбенов существует также несколько методов. Они основаны на реакциях α-элиминирования галогена, галогеноводорода или галогенида металла от соответствующих галогенопроизводных углеводородов. В случае использования галоформов реакция может быть выражена уравнением:

$$CHX_3 + B^- \xrightarrow{\text{быстро}} BH + CX_3^-,$$

$$CX_3^- \xrightarrow{\text{медленно}} X^- + CX_2.$$

где $B^-$ — основание. В роли основания выступают алкоксидные ионы из алкоголятов щелочных металлов: метилата натрия, трет.-бутилата калия и др. В последнее время вместо алкоголятов стали использовать концентрированные водные растворы едкого натра (метод Манкоши), реакционная смесь при этом представляет собой двухфазную систему. Для успешного течения реакции необходимы так называемые катализаторы межфазового переноса QX. Эти вещества, растворимые и в органическом и в водном слое, вступают на границе раздела фаз в обменное взаимодействие со щелочью и галоформом, образуя с возникающим тригалометильным ионом ионную пару (4). Последняя мигрирует в органический слой и там распадается, причем образуется дигалокарбен и регенерируется катализатор:

$$CHX_{3\,(орг)} + Q^+X^-_{(орг)} + NaOH_{(водн)} \rightleftarrows \underset{(4)}{CX_3^-Q^+_{(орг)}} + NaX_{(водн)}$$

$$CX_3^-Q^+_{(орг)} \longrightarrow Q^+X^-_{(орг)} + :CX_{2(орг)}$$

В качестве катализаторов используют триалкиламины, соли четвертичных аммониевых оснований, например триэтилбензиламмонийхлорид, или краун-эфиры.* Последние сольватируют катион натрия и переносят его в органический слой как «противоион» тригалометильного аниона.

Достоинством метода Манкоши является его простота, доступность исходных веществ и высокий выход продуктов карбенового синтеза. Основным недостатком двухфазного метода

---

* Краун-эфирами называются макроциклические полиэфиры этиленгликоля и его гетероатомных аналогов. Сущность действия этих соединений состоит в образовании сольватной оболочки вокруг катионов щелочных металлов, вследствие чего последние становятся растворимыми в неполярных жидкостях. Подробнее см.: Gokel G. W., Durst H. D. Principles and synthetic applications in crown ether chemistry. — Synthesis, 1976, N 3, p. 168—184.

генерирования карбенов следует признать тесный контакт реакционной смеси с водной щелочью, что может вызвать нежелательные побочные процессы в исходных соединениях или продуктах реакции. Кроме того, при использовании двухфазного метода в органическом слое создается высокая концентрация промежуточного тригалометильного аниона — высокореакционноспособной частицы, которая может участвовать в разнообразных побочных процессах.

Этих недостатков лишен термический способ генерирования дигалокарбенов из ртутьорганических соединений формулы $PhHgCX_3$ (метод Зейферта).* Арилтригалометилртуть разлагается с умеренной скоростью в удобном для проведения химических реакций интервале температур (20—80° С) с образованием PhHgX и $:CX_2$. Получающийся при реакции арилгалогенид ртути может быть использован для регенерации реагента:

$$PhHgCX_3 \xrightarrow{\Delta} PhHgX + :CX_2$$

$$PhHgX + CHX_3 + NaOH \xrightarrow[\text{ДГФ}]{R_4NX} PhHgCX_3 + NaX + H_2O$$

Возможность многократного использования галогенида ртути делает ртутьорганические соединения указанного типа весьма удобными «переносчиками» дигалокарбена. Другой метод термического генерирования дигалокарбенов состоит в разложении солей тригалогенуксусных кислот:

$$X_3CCOONa \xrightarrow[CH_3OCH_2CH_2OCH_3]{100-150^\circ C} :CX_2 + CO_2 + NaX$$

Распространенный метод генерирования гало-, алкил-, алкилгалокарбенов, карбенациклоалканов и алкенилиденов состоит во взаимодействии ди-, три- и тетрагалогенметанов и подобных соединений с металлическим литием, натрием или алкиллитием в тетрагидрофуране при температуре от —40 до +40 °С. В этих условиях промежуточно образуется металлоорганическое соединение, которое далее подвергается термическому разложению на галоидный металл и соответствующий карбен, например:

$$CX_4 + 2Li \longrightarrow LiX + CX_3Li \longrightarrow 2LiX + :CX_2$$

При действии на соединение типа $RCHX_2$ алкиллития возможны два пути образования и разложения литийорганического соединения:

$$RCHX_2 + R'Li \longrightarrow R'H + RCX_2Li \longrightarrow LiX + RXC:$$
$$RCHX_2 + R'Li \longrightarrow R'X + RCHXLi \longrightarrow LiX + RHC:$$

---

* См. обзор на эту тему: Seyferth D. Phenyl(trihalomethyl)mercury compounds: exceptionally versatile dihalocarbene precursors. — Accounts Chem. Res., 1972, vol. 5, p. 65—74.

Течение реакции по тому или иному направлению и, следовательно, образование того или иного карбена зависит от характера галогена и от используемого растворителя. При X=Cl и в тетрагидрофуране скорее реализуется первый путь и образуется хлоралкилкарбен; при X=Br или I и в эфире предпочтительным оказывается второй путь и образуется алкил(арил)-карбен. Недостатком этого метода генерирования карбенов является высокая пожароопасность работ с литийорганическими соединениями, которые вспыхивают от соприкосновения с воздухом.

Карбены можно генерировать и вводить во взаимодействие с непредельным соединением как в газовой фазе, так и в растворе. В последнем случае в качестве растворителя обычно используют избыток непредельного соединения, чтобы снизить выход побочной реакции: взаимодействия карбена с его предшественником с образованием формального продукта димеризации карбена. Так, например, из диазоуксусного эфира при недостаточном разбавлении образуются эфиры фумаровой и малеиновой кислот:

$$N_2CHCOOC_2H_5 \xrightarrow{-N_2} :CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[-N_2]{N_2CHCOOC_2H_5} \underset{\textit{цис}}{H_5C_2OOCCH=CHCOOC_2H_5} \quad \text{и} \quad \underset{\textit{транс}}{}$$

При генерации дигалокарбенов растворителем часто служит избыток полигалогенметана, с которым побочная реакция, подобная приведенной выше, идет с малой скоростью. В отдельных случаях в качестве растворителя используют насыщенные углеводороды, по отношению к которым карбены малореакционноспособны.

При фотолизе и термолизе предшественников карбенов в газовой фазе образуются кинетически независимые, так называемые «свободные» карбены. Карбены, полученные в растворе и особенно в присутствии металлов, оказываются более или менее связанными с растворителем и (или) металлом в комплекс, что повышает время жизни, эффективный объем и избирательность частицы, влияет на ее электрофильные свойства. В некоторых случаях, по-видимому, карбен в виде такого комплекса входит и в переходное состояние реакции с непредельными соединениями. На это указывает, в частности, способность хиральных катализаторов вызывать преимущественное образование одного из двух возможных энантиомеров продукта реакции — свойство, очень ценное для направленного органического синтеза. Комплексы или сольваты карбенов, образующие с непредельными соединениями качественно те же продукты, что и свободные карбены, но несколько отличающиеся от последних по своей реакционной способности, называются «связанными» карбенами или карбеноидами.* Малая устойчивость этих

* Иногда карбеноидами называют также цинкорганические соединения вида $RZnCH_2I$, которые в реакции с олефинами дают циклопропаны (см.

частиц не позволила до настоящего времени определить их состав и строение.

Следует обратить внимание на то, что не все карбены, полученные в растворе или в присутствии металлов, считаются связанными, а лишь те из них, чья реакционная способность сильно отличается от реакционной способности свободных карбенов. Поскольку, однако, в настоящее время нет критерия, который позволил бы отнести одни различия в реакционной способности частиц к сильным, другие — к слабым, то нет и четкой границы между карбенами свободными и связанными. В рамках данной главы в соответствии с наиболее распространенной точкой зрения карбеноидами считаются частицы, полученные каталитическим разложением алифатических диазосоединений, и частицы, полученные в результате взаимодействия полигалогенметанов с алкиллитием. Промежуточные частицы других реакций (жидкофазного термолиза и фотолиза диазосоединений, α-элиминирования по Зейферту и Манкоше и др.) считаются свободными карбенами.

## СТРОЕНИЕ СВОБОДНЫХ КАРБЕНОВ. КАРБЕНЫ СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ

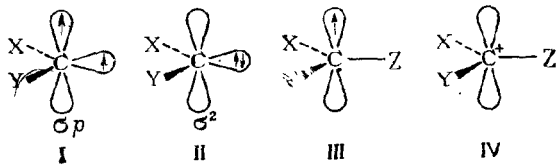
Соединения углерода :CXY могут существовать в двух состояниях, которые различаются между собой спинами необобщенных электронов при «двухвалентном» углеродном атоме. При параллельных спинах карбен находится в триплетном состоянии, при антипараллельных — в синглетном. Современные квантово-химические методы позволяют достаточно точно предсказать геометрию карбенов, находящихся в различных состояниях, и тем самым — гибридизацию секстетного углеродного атома. Найдено (в согласии с экспериментом), что основным состоянием метилена, т. е. состоянием, отвечающим минимуму энергии, является $\sigma p$-триплетное (I) с углом между связями 136°, а первое возбуждение — $\sigma^2$-синглетное (II) с углом между связями 103°. Дифторкарбен, напротив, в основном состоянии представляет собой $\sigma^2$-синглет с углом 105°, а в первом возбужденном — $\sigma p$-триплет с углом 120°.

Какое состояние — синглетное или триплетное — окажется более устойчивым для других карбенов, зависит от величины валентного угла XCY и природы групп X и Y. Найдено, что дигало- и алкоксикарбены в основном состоянии синглетны, алкил-, арил-, кето- и алкоксикарбонилкарбены триплетны. Нетрудно заметить, что карбен в состоянии I напоминает по структуре углеводородный радикал III, а карбен в состоянии II

---

ниже, реакция Симмонса — Смита). Включение этих, хотя и реакционноспособных, но достаточно устойчивых, валентнонасыщенных соединений в число карбенондов кажется нам нецелесообразным.

ближе к структуре карбениевого иона IV:




I II III IV

Синглетное (*S*) и триплетное (*T*) состояния характеризуются разной энергией, причем разность энергетических уровней $\Delta E$ для *S*- и *T*-состояний зависит от заместителей при секстетном углеродном атоме. Для метилена величина $\Delta E$ составляет около 20 ккал/моль. При генерировании карбена из его предшественника, который обычно представляет собой молекулу в синглетном состоянии, карбен возникает в синглетном состоянии независимо от того, является оно основным или нет. В дальнейшем возможен переход в триплетное состояние, причем легкость этого перехода для разных карбенов различна. Так, у дифенилкарбена этот переход осуществляется быстро и обратимо, и с окружающими молекулами реагирует как синглетная, так и триплетная форма. У метилена и алкоксикарбонилкарбенов, напротив, скорость взаимодействия с окружающими молекулами обычно больше, чем скорость $S \rightarrow T$-перехода, поэтому они ведут себя в химических реакциях как синглеты.

Можно искусственно ускорить $S \rightarrow T$-переход для метилена и родственных карбенов, если отводить энергию, выделяющуюся при этом переходе, с помощью инертных «разбавителей». Таким «разбавителем» при ведении реакции в газовой фазе могут быть молекулы благородных газов или азота; в жидкой фазе обычно используют гексафторбензол. Синглет-триплетный переход ускоряется также в присутствии растворителей, содержащих атомы тяжелых элементов (брома, иода). Можно, кроме того, сразу получить метилен и другие аналогичные карбены в основном триплетном состоянии, если генерацию их осуществлять фотохимически с применением триплетных сенсибилизаторов.* Такими сенсибилизаторами являются пары ртути и бензофенон.

Для химика-синтетика решение вопроса об электронном строении карбенов имеет существенное значение, так как химические свойства синглетных и триплетных карбенов различны. Основные различия сведены в табл. 3 и обсуждаются в следующем разделе этой главы.

---

* Сущность метода состоит в том, что сенсибилизаторы, поглощая квант света, превращаются в возбужденные триплетные молекулы и в таком виде действуют на источник карбена, вызывая его разложение. Поскольку переносчик энергии при этом возвращается в свое основное синглетное состояние, то триплетное состояние передается возникающему при разложении вещества карбену.

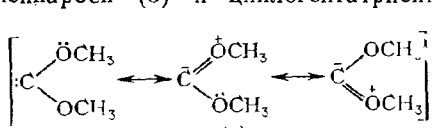
*Таблица 3*

**Поведение синглетных и триплетных карбенов в различных реакциях**

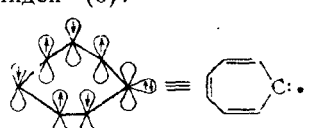
| Реакция | Синглетные карбены и карбеноиды | Триплетные карбены |
|---|---|---|
| 1,1-Циклоприсоединение к олефинам | Согласованное *цис*-присоединение | Несогласованное |
| Взаимодействие с кислородом | Не имеет места | Приводит к кетонам |
| Взаимодействие с нуклеофилами | Приводит к илидам | Не имеет места |
| Внедрение в активированную связь С—Х | Происходит легче, чем присоединение к связи С=С | Происходит труднее, чем присоединение к связи С—С |
| Внедрение в связь С—Н | Согласованное, через трехцентровое переходное состояние | По радикальному механизму |
| Взаимодействие с ацетиленами | Только как 1,1-циклоприсоединение | Возможно 1,3-циклоприсоединение |

## СВОЙСТВА СВОБОДНЫХ И СВЯЗАННЫХ КАРБЕНОВ. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ И ВНЕДРЕНИЯ

Как свободные (синглетные и триплетные), так и связанные карбены при взаимодействии с соединениями, содержащими двойные углерод-углеродные связи, образуют производные циклопропана. Эта реакция является настолько характерной, что ее часто используют для доказательства промежуточного образования карбенов в тех случаях, где оно только предполагается. В зависимости от характера заместителей при секстетном углеродном атоме карбены проявляют в этой реакции электрофильные или нуклеофильные свойства. Большинство наиболее доступных карбенов проявляет электрофильные свойства, что связано со стремлением секстетного углеродного атома заполнить свою вакантную орбиталь. Однако те карбены, у которых вакантная $p_z$-орбиталь стабилизирована взаимодействием с соседними донорными группами или участием в сопряженной системе связей, проявляют в реакциях с олефинами нуклеофильные свойства. Примером нуклеофильного карбена служат диметоксикарбен (5) и циклогептатриенилиден (6):



(5)



(6)

Установлено, что присоединение синглетных карбенов к кратной связи олефина происходит по согласованному механиз-

му, т. е. через одно переходное состояние. Это переходное состояние имеет частично ионный характер (рис. 1). Реакция начинается с атаки кратной связи вакантной $p_z$-орбиталью секстетного атома углерода, при этом на олефиновом фрагменте возникает частичный положительный заряд. Разделением зарядов в переходном состоянии реакции циклоприсоединения объясняется тот факт, что синглетные карбены проявляют электрофильность в реакции с олефинами: скорость взаимодействия синглетных карбенов с олефинами тем больше, чем больше электронодонорный эффект групп, замещающих водород в этилене. Это хорошо видно из сопоставления относительных констант скоростей реакции циклоприсоединения этих частиц к олефинам разной степени замещения (табл. 4).

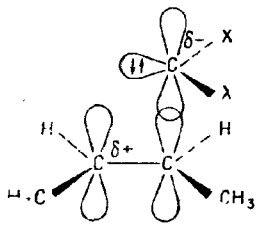


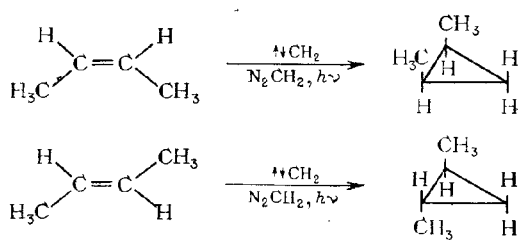

Рис. 1. Переходное состояние 1,1-циклоприсоединения синглетного карбена к олефину.

*Таблица 4*

**Относительные константы скорости присоединения карбенов к олефинам**

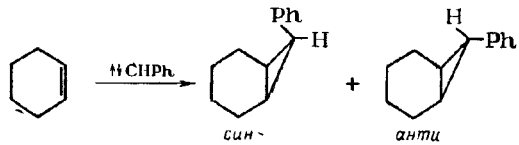
| Олефин | Синглетные карбены | | Триплетные карбены | |
|---|---|---|---|---|
| | $:CH_2$ | $:C(COOCH_3)_2$ | $:CH_2$ | $:C(COOCH_3)_2$ |
| 2-Метил-2-бутен | 1,13 | 1,00 | 0,64 | 1,00 |
| 2-Метилпропен | 1,00 | — | 1,00 | — |
| *цис*-2-Бутен | 0,78 | 0,55 | 0,33 | 0,15 |
| 1-Бутен | 0,65 | 0,47 | 0,56 | 0,46 |
| 1,3-Бутадиен | 1,73 | — | 6,64 | 4,50 |

Следствием согласованного механизма реакции 1,1-циклоприсоединения синглетных карбенов к олефинам является *цис*-стереоспецифичность этой реакции: замыкание трехчленного кольца происходит без изменения взаимного пространственного расположения заместителей при двойной связи исходного олефина, и из *цис*-олефина образуется *цис*-дизамещенный циклопропан, а из *транс*-олефина — *транс*-дизамещенный циклопропан:



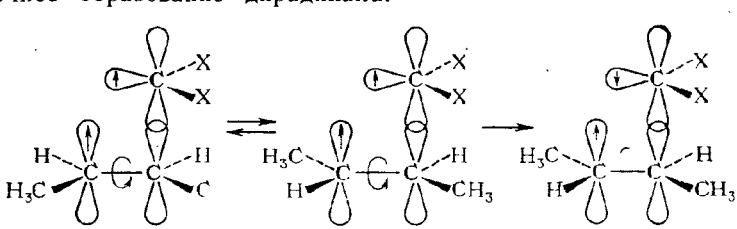
Сказанное относится как к свободным, так и к связанным карбенам.

Реакции несимметричнозамещенных карбенов, например фенилкарбена, с монозамещенными или *цис*-дизамещенными олефинами, например циклогексеном, могут привести к образованию двух продуктов присоединения с син- и анти-ориентацией фенильной группы:



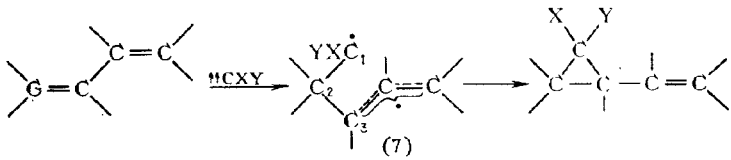

Реакция часто приводит к образованию преимущественно одного из двух возможных стереоизомеров, т. е. является стереонаправленной. Степень стереонаправленности зависит от многих факторов (способа получения карбена, концентрации реагентов и т. д.), в том числе от электронных и пространственных взаимодействий заместителей олефина и карбена в переходном состоянии реакции, и поэтому различна для разных карбенов. Поляризуемость заместителей карбена помогает стабилизации переходного состояния син-присоединения и, следовательно, чем выше поляризуемость, тем выше процент аддукта с син-конфигурацией. В противоположном направлении действует стерический фактор: чем больше объем у заместителей олефина и карбена, тем выход син-аддукта ниже. Взаимодействие этих факторов приводит к тому, что одни карбены, например под- или фенилкарбен, проявляют преимущественно син-стереонаправленность, а другие, как, например, этоксикарбонилкарбен (особенно связанный в комплекс с катализатором) отличаются антистереонаправленностью.

Триплетный карбен не способен к синхронному, согласованному присоединению к синглетному олефину; его присоединение к двойной связи происходит двухстадийно, через промежуточное образование дирадикала:



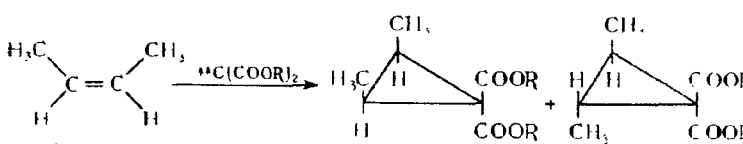
Накопление электронодонорных алкильных групп в исходном олефине одновременно затрудняет подход триплетной частицы

к двойной связи и стабилизирует промежуточный бирадикал. Поэтому зависимость относительной константы скорости присоединения триплетного карбена от нуклеофильности олефина носит иной характер, чем та же зависимость для синглетного карбена (см. табл. 4). Из таблицы 4 также видно, что особенно резкое возрастание скорости присоединения наблюдается в реакциях с сопряженными диенами. Это можно объяснить образованием стабилизированного сопряжением бирадикала (7) в качестве промежуточного соединения этой реакции:



(7)

В бирадикале возможно свободное вращение вокруг связи $C_2$—$C_3$, активационный барьер которого по величине сравним с активационным барьером замыкания кольца. Вследствие этого оба процесса происходят одновременно, и образуются циклопропаны как с сохраненной (в сравнении с исходным олефином), так и с обращенной конфигурацией углеродных атомов — реакция циклоприсоединения протекает нестереоспецифично:

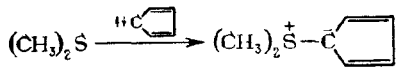


Наличие в триплетных карбенах неспаренного электрона делает эти частицы способными к взаимодействию с другими триплетными молекулами и свободными радикалами. Так, при взаимодействии дифенилкарбена с кислородом воздуха образуется бензофенон, а такая типичная ловушка свободных радикалов, как молекулярный иод, может быть использована для детектирования триплетных карбенов и для выведения их из сферы реакции. Синглетные карбены и карбеноиды к взаимодействию с парамагнитными частицами неспособны.

Наличие вакантной $p_z$-орбитали у синглетных карбенов делает эти последние склонными к образованию илидов* с соединениями, содержащими в своем составе гетероатом с неподеленными электронными парами (с аминами, простыми эфира-

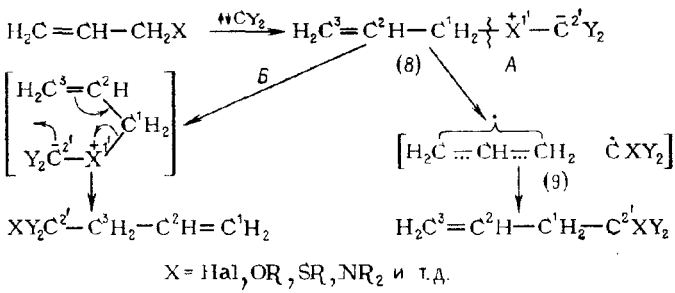
* Илидами называются биполярно-ионные соединения, в которых противоположные заряды сосредоточены на соседних атомах.

ми, сульфидами и т. д.), например:



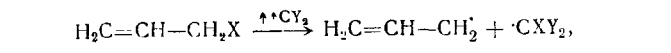
Связь между секстетным углеродом и гетероатомом образуется в результате передачи пары электронов от гетероатома на $p_z$-орбиталь карбена. Способность давать илиды присуща также карбеноидам. Триплетные карбены илидов не образуют.

Синглетные и триплетные карбены внедряются в связи между углеродом и гетероатомом (галогеном, кислородом, серой и др.) в том случае, если эти связи достаточно реакционноспособны, причем синглетные карбены образуют продукты внедрения с более высоким относительным выходом, чем триплетные, а в случае карбеноидов относительный выход продукта внедрения оказывается наибольшим. Предполагается, что внедрение синглетных карбенов и карбеноидов начинается с промежуточного образования илида (8), который далее испытывает [1,2]- или [2,3]-сдвиг группы $CX_2Y$. В первом случае сдвиг осуществляется путем диссоциации илида (8) на радикальную пару (9) с последующей ее рекомбинацией (путь *А*). Во втором случае более вероятным кажется согласованный пятицентровый механизм изомеризации (путь *Б*):



X = Hal, OR, SR, $NR_2$ и т.д.

Реакция внедрения триплетного карбена в связь C—X осуществляется путем отрыва карбеном гетероатома и последующей рекомбинации полученных при этом радикалов:

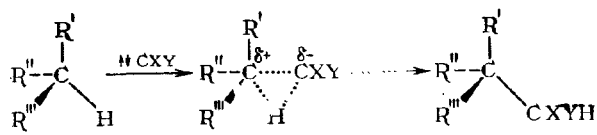


Триплетные карбены охотно отнимают атом водорода от окружающих молекул, давая алкильные радикалы. Вновь полученные радикалы могут димеризоваться, отрывать водород от других молекул или присоединять к себе другие радикальные частицы. В последнем случае получаются продукты внедрения

карбена в связь С—Н:

$$R{-}H \xrightarrow{\uparrow\uparrow CXY} R^{\cdot} + {}^{\cdot}CHXY$$
$${}^{\cdot}CHXY + R{-}H \longrightarrow H_2CXY + R^{\cdot}$$
$$2\,{}^{\cdot}CHXY \longrightarrow YXHC{-}CHXY$$
$${}^{\cdot}CHXY + R^{\cdot} \longrightarrow R{-}CHXY$$

Синглетные карбены также способны к реакциям внедрения в связи С—Н, причем они в этой реакции более реакционноспособны, чем триплетные карбены, и реагируют менее избирательно. У синглетных карбенов внедрение в связи С—Н происходит по согласованному трехцентровому механизму, вследствие чего сохраняется конфигурация того углеродного атома, около которого осуществляется внедрение:



Реакционноспособность карбенов к связям С—Н при атомах углерода разной степени замещения сильно зависит от заместителей в карбене. Метилен прямого фотолиза или термолиза является очень малоизбирательным реагентом. Относительные скорости его внедрения в связи С—Н при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах составляют соответственно 1, 1,2 и 1,2. По мере замещения водорода в метилене на электроотрицательные группы, стабилизирующие переходное состояние внедрения, избирательность возрастает. Бисалкоксикарбонилкарбен, например, внедряется в третичные связи С—Н углеводородов в 15—40 раз быстрее, чем в первичные.

Карбеноиды тоже способны к реакциям внутри- и межмолекулярного внедрения в связи С—Н, но эти частицы значительно более избирательны и менее активны в указанной реакции, чем свободные карбены.

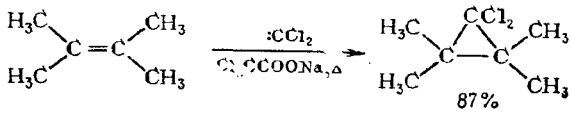
В поведении синглетных и триплетных карбенов и карбеноидов есть и некоторые другие различия, которые будут рассмотрены ниже.

## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ 1,1-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ КАРБЕНОВ К НЕПРЕДЕЛЬНЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

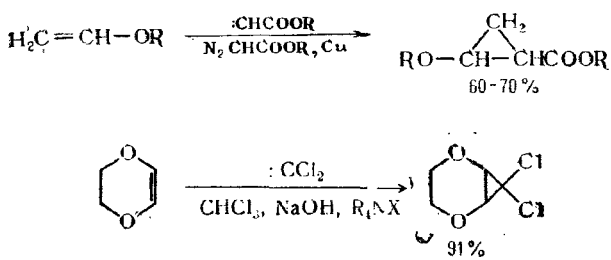
### РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ С ОЛЕФИНАМИ И АЛЛЕНАМИ

Как уже было сказано, при взаимодействии карбена с олефином получается соответствующее производное циклопропана,

например:

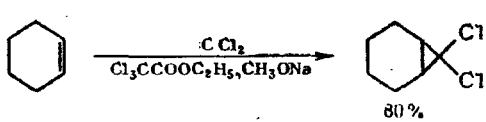



Аналогично углеводородам ведут себя по отношению к карбенам многие функциональные производные алкенов — простые и сложные эфиры, ацетали непредельных альдегидов и кетонов, органические производные кремния с ненасыщенными углеводородными заместителями, галогенопроизводные и другие соединения. Особенно энергично присоединяют карбены виниловые эфиры, имеющие открытую или замкнутую цепь атомов:



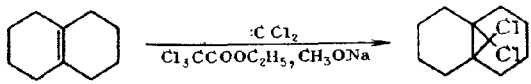

Возможности широкого варьирования как карбенов, так и непредельных соединений, достаточно высокие выходы конечных продуктов делают эту реакцию чрезвычайно ценной для синтеза самых разнообразных производных циклопропана. Этим методом получают биологически активные вещества, синтезируют природные соединения и их аналоги, модифицируют каучукн и т. д. Карбеновый синтез циклопропанов — наиболее удобный путь для получения разнообразных высоконапряженных соединений, интересных с точки зрения теории химического строения.

Взаимодействие карбенов с циклическими олефинами, содержащими кратную связь в кольце, приводит к образованию бициклических производных циклопропана, трудно доступных другими методами:

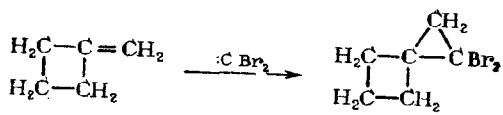



С помощью этой реакции можно получать сложные мостико-

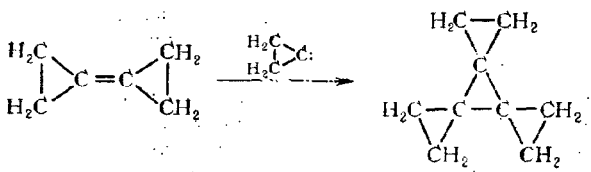
вые структуры пропелланов:



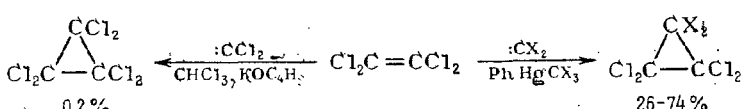

Циклические соединения, содержащие экзоциклическую двойную связь, в реакции с карбенами дают спираны, например:



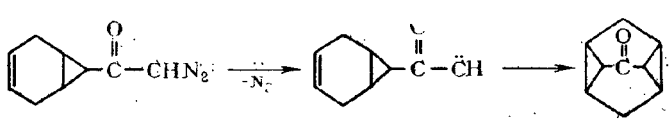

Другим способом получения спиранов является взаимодействие олефинов с карбенациклоалканами. Комбинация этих двух способов позволяет получать полиспиросоединения:



Олефины, имеющие электроноакцепторные заместители при двойной связи, обычно медленно присоединяют электрофильные карбены или вовсе не взаимодействуют с ними. Однако при изменении условий генерации карбена соответствующие продукты циклоприсоединения могут быть получены с удовлетворительными выходами, например:

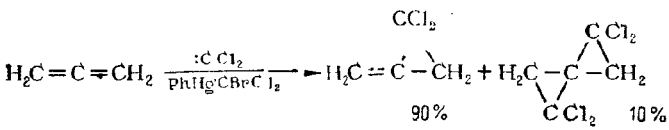



Карбены, радикалы которых содержат кратную связь, удаленную на 4—5 атомов от секстетного атома углерода, способны к реакции внутримолекулярного присоединения, в результате чего образуются полициклические системы:

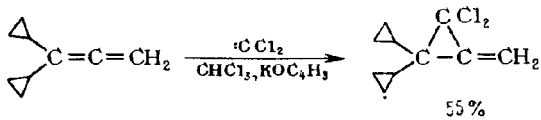



Взаимодействие карбенов с углеводородами, содержащими кумулированные двойные связи, приводит к образованию мети-

ленциклопропанов, а при дальнейшем действии реагента — к образованию спиропентанов:

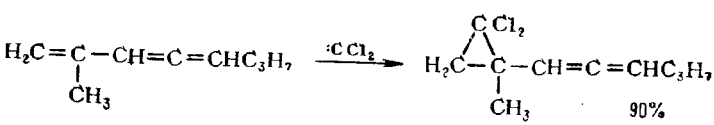



При двух неравноценных связях в аллене скорее реагирует наиболее замещенная (нуклеофильная):




Аналогично алленам реагируют с карбенами и другие кумулены. В этом случае карбен скорее присоединяется к концевым двойным связям.

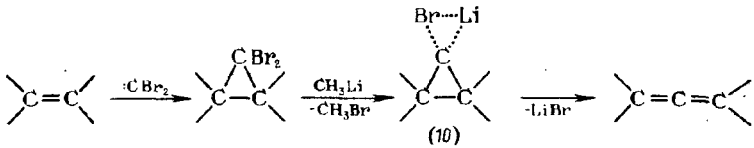
Установлено, что аллены присоединяют карбены в несколько раз быстрее, чем аналогично замещенные олефины. Однако если в соединении алленовая группировка сопряжена с двойной связью, то карбен присоединяется именно к этой последней, например:




Производные циклопропанов, образующиеся в результате взаимодействия карбенов с непредельными соединениями, легко превращаются в соединения с открытой цепочкой углеродных атомов в различных условиях: под действием света, высокой температуры, под влиянием кислых или основных агентов. Легкость раскрытия трехчленного кольца является следствием его напряжения. Раскрытие кольца часто происходит с высокой степенью регио- и стереоселективности. Это делает циклопропаны ценными промежуточными соединениями для направленного органического синтеза.

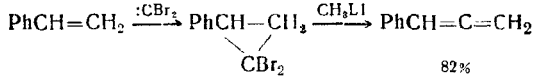
Раскрытие кольца в геминальных дигалоциклопропанах представляет собой важный метод синтеза алленов из олефинов. Метод состоит в присоединении к олефину дибромкарбена и в действии на полученный дибромциклопропан сильным основанием (металлическим натрием или магнием или алкиллитием). Промежуточно образуется карбеноид (10), который

далее перегруппировывается в аллен:

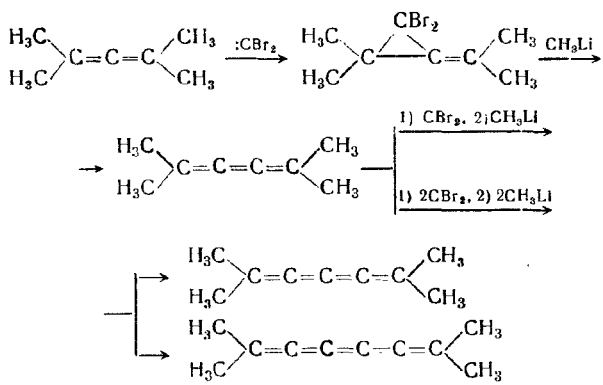


(10)

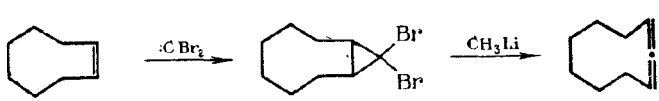
Аллены в этих условиях образуются с высокими выходами, например:



Применяя последовательно реакцию дибромкарбена с олефинами и реакцию полученных аддуктов с метиллитием, можно синтезировать кумулены, содержащие 3, 4 и 5 двойных связей, чего другими методами достичь не удается:



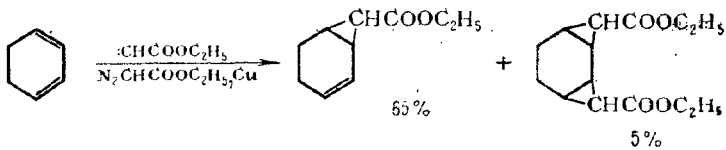
Благодаря применению карбенового метода стали доступными циклические аллены, содержащие 9—12 углеродных атомов в кольце:



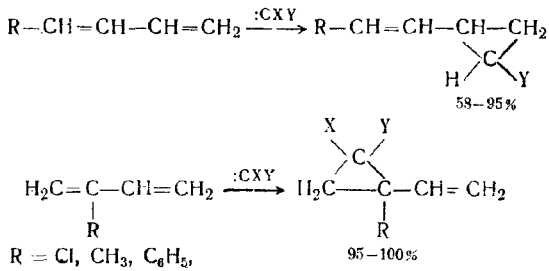
Преимущество карбенового метода синтеза кумуленов состоит в том, что исходные вещества являются вполне доступными соединениями, а соответствующие реакции обычно не сопровождаются побочными процессами.

## РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ ДИЕНАМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

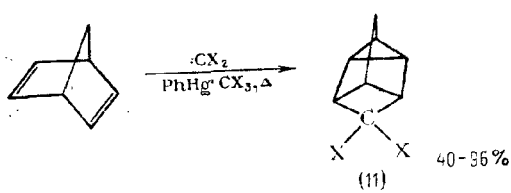
Сопряженные алкадиены с открытой и замкнутой цепью углеродных атомов могут присоединять карбены как по одной, так и по обеим связям, так что в результате реакции часто образуется смесь веществ:




Сопряженные диены, содержащие заместители (атом галогена, группы $CH_3$ и $C_6H_5$) при первом углеродном атоме, присоединяют карбен преимущественно по незамещенной двойной связи; напротив, диены, содержащие заместитель при втором углеродном атоме, присоединяют карбен по замещенной двойной связи:

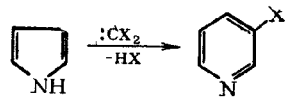



1,4-Циклоприсоединение карбенов по концам сопряженной системы связей для карбенов нетипично. Гомосопряженные системы норборнадиена и его производных оказываются способными присоединять карбены в положение 2,6, давая производные бисгомопризмана (11):



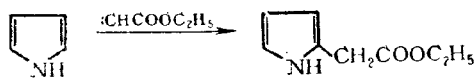

С ароматическими пятичленными гетероциклами карбены образуют разнообразные продукты взаимодействия в зависимости от строения исходных соединений. В реакции дигалокарбе-

нов с пирролом получается 3-галогенпиридин:

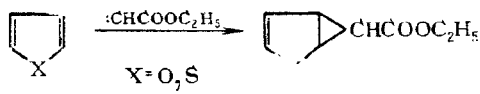


Выход последнего составляет 10—12%. Проведение реакции пиррола с дихлоркарбеном в газовой фазе (пиролиз хлороформа при 550° С) позволяет увеличить выход 3-хлорпиридина до 30—58%. Эта реакция может служить альтернативой парофазному хлорированию пиридина.

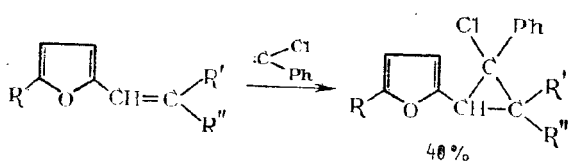
В реакции пиррола с этоксикарбонилкарбеном образуется продукт внедрения последнего в α-С—Н-связь:



Производные тиофена и фурана ведут себя по отношению к карбенам подобно сопряженным диенам и легко дают соответствующие продукты 1,1-циклоприсоединения:

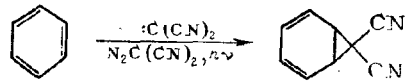


Однако если фуран имеет ненасыщенную боковую цепь, то карбен в первую очередь присоединяется к ней:

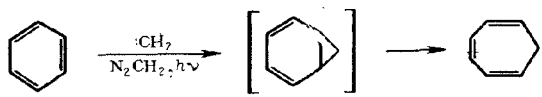


Углерод-углеродные связи бензольных колец тоже значительно менее активны по отношению к карбенам, чем кратные связи олефинов и ацетиленов. Это позволяет проводить реакцию с карбеном избирательно, только с участием кратных связей боковых цепей, не затрагивая ароматического кольца. При отсутствии ненасыщенности боковых цепей карбены могут присоединяться и к ароматическим ядрам. Одноядерные ароматические углеводороды образуют производные циклопропана; при

взаимодействии лишь с немногими карбенами, например:

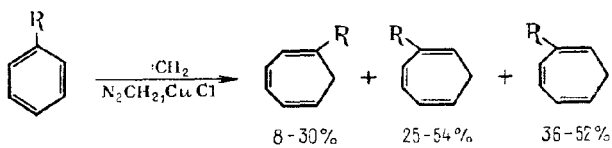



Обычно в результате этой реакции происходит расширение шестичленного бензольного кольца до семичленного. Так, фотолиз диазометана в бензоле дает циклогептатриен путем валентной изомеризации промежуточно возникающего бицикло[4,1,0]гепта-2,4-диена (12):



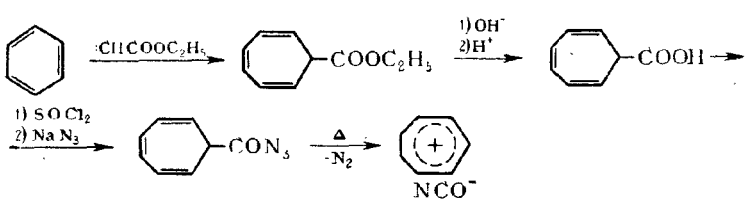

(12)

Удобный препаративный метод получения замещенных циклогептатриенов состоит в действии на бензол и его гомологи диазометаном в присутствии солей одновалентной меди. Выходы алкилциклогептатриенов достигают при этом 80%:



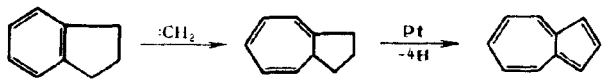

Если при фотолизе диазометана в среде ароматического углеводорода циклогептатриен всегда получается в смеси с продуктами внедрения метилена по связи С—Н исходного углеводорода, то при каталитическом методе генерирования карбена таких побочных продуктов не образуется.

Реакцией алкоксикарбонилкарбена с бензолом и его гомологами получены производные циклогептатриена, от которых можно перейти к солям катиона тропилия в результате следующих реакций:

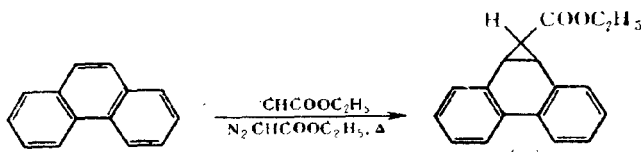



Дигалокарбены с незамещенным ароматическим ядром бензола не реагируют.

На взаимодействии карбенов, в частности метилена, с ароматическим ядром индана и его гомологов основан распространенный метод синтеза азуленов. Метод состоит в расширении бензольного кольца индана до семичленного и последующем дегидрировании аддукта:

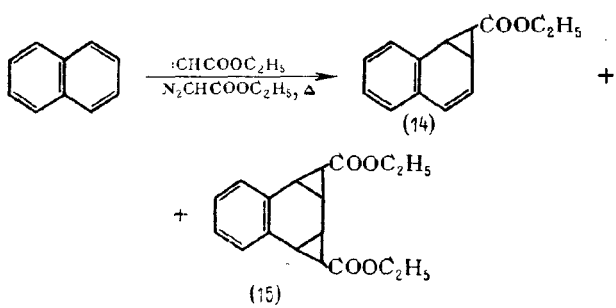



Многоядерные ароматические углеводороды, их гомологи и некоторые производные присоединяют карбены по связям наибольшей кратности, образуя при этом полициклические производные циклопропана. Так, в реакции этоксикарбонилкарбена с фенантреном образуется эфир циклопропафенантренкарбоновой кислоты (13) с выходом 57%:



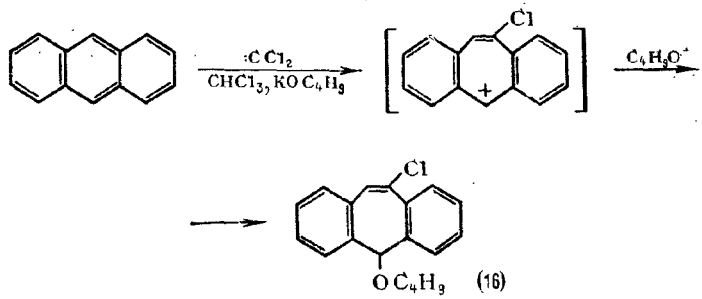

(13)

Тот же карбен в реакции с нафталином дает смесь моно- (14) и диаддукта (15) с выходами соответственно 52 и 14%:




Аддукты дигало- и галокарбенов с многоядерными ароматическими углеводородами обычно оказываются склонными к отщеплению элементов галогеноводорода и расширению шестичленного кольца до семичленного. Таким путем антрацен в реакции с дихлоркарбеном, генерированным взаимодействием хлороформа с трет.-бутилатом калия, образует 7-трет.-бутокси-3-

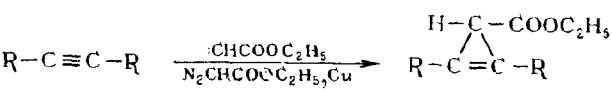
хлор-1,2;5,6-дибензоциклогептатриен (16):



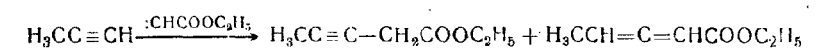
Ввиду возможного протекания такой (и подобных) реакции взаимодействие гало- и дигалокарбенов с ароматическими углеводородами оказывается неоднозначным и в целях органического синтеза применяется мало.

## РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ С АЦЕТИЛЕНАМИ

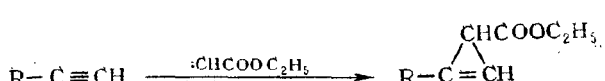
Реакция карбенов с дизамещенными ацетиленами представляет собой удобный метод синтеза соединений ряда циклопропена. Алкоксикарбонилкарбен, полученный при разложении диазоуксусного эфира в присутствии меди, присоединяясь к ацетиленам, образует эфиры циклопропенкарбоновых кислот с выходом до 55%:



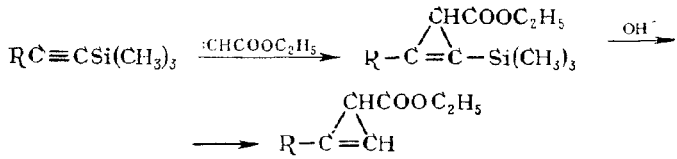
С монозамещенными ацетиленами карбены часто реагируют по С—Н-связи, давая гомологи (или производные) исходных ацетиленов или изомерных им алленов:



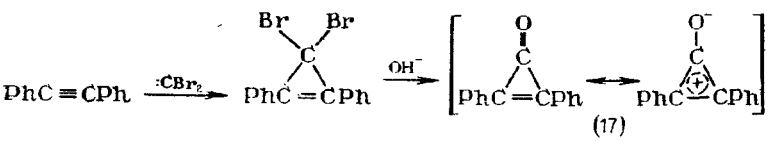
Эфиры монозамещенных циклопропенкарбоновых кислот удается получить, если разложение диазоуксусного эфира вести фотолитически при 0—18 °С или, напротив, при повышенной температуре (200 °С) в условиях газофазного термолиза диазосоединения. Выходы составляют соответственно 25 и 55%:



Другой способ получения эфиров циклопропенкарбоновых кислот с водородом при двойной связи состоит в присоединении алкоксикарбонилкарбенов к триметилсилилацетиленам с последующим гидролизом связи C—Si в продукте присоединения. Выход конечного продукта в этом случае обычно не превышает 20% (считая на диазоуксусный эфир):

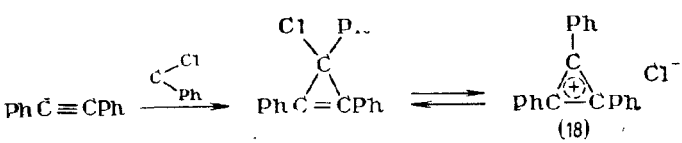


Несмотря на невысокие выходы в некоторых реакциях, карбеновый метод завоевал всеобщее признание как единственный общий метод синтеза циклопропенов. Таким путем получен циклопропенон (17), соединение, относящееся к числу небензоидных ароматических соединений:



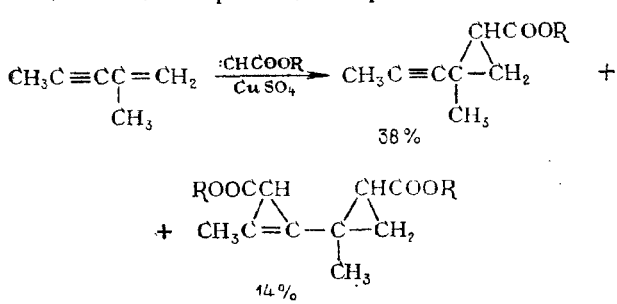
(17)

Этим же путем получена соль катиона трифенилциклопропенилия (18):

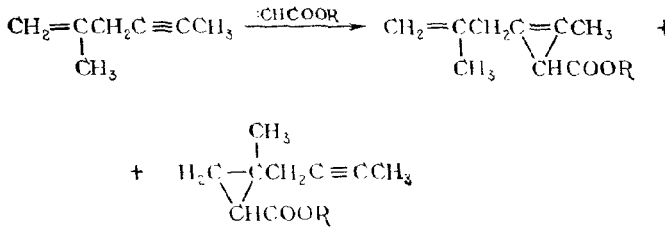


(18)

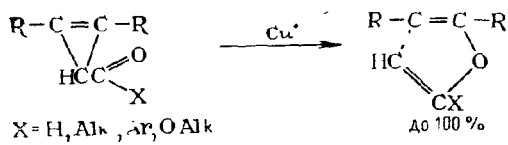
Соединения , содержащие сопряженную двойную и тройную связи, присоединяют карбены в первую очередь по двойной связи, однако при избытке реагента можно получить соответствующие замещенные циклопропилциклопропены:



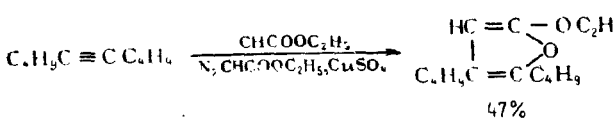
Несопряженные енины присоединяют алкоксикарбонилкарбен как по двойной, так и по тройной связи, так что в результате реакции образуется смесь производных циклопропена и циклопропана:



циклопропены, получаемые взаимодействием ацетиленов с диазоэфирами или диазокетонами, способны к изомеризации в производные фурана под влиянием тех же катализаторов, которые вызывают разложение диазосоединения *:



Вследствие этого фураны часто сопровождают циклопропены в продуктах реакции, а в некоторых случаях, особенно при использовании избытка $CuSO_4$, ацетата и стеарата меди в качестве катализатора, фуран оказывается единственным изолируемым продуктом карбенового синтеза:

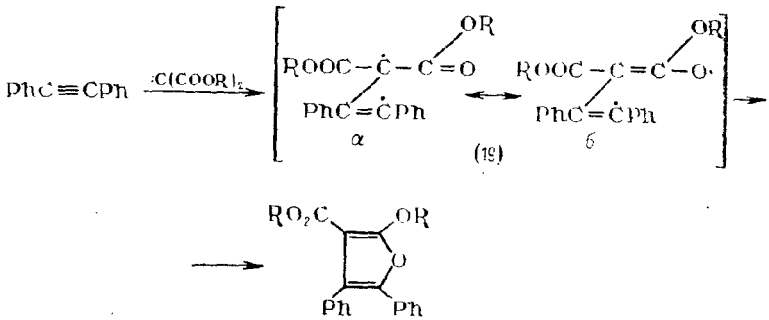


Циклопропены без примеси изомерного фурана можно получить, если в качестве катализатора разложения диазосоединения применять перекись бензоила или порошок меди.

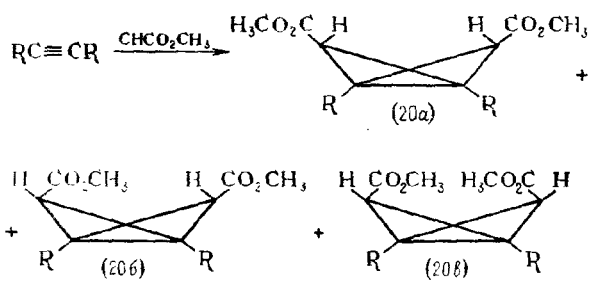
Образование фуранов может иметь место также при взаимодействии триплетных алкоксикарбонилкарбенов с ацетиленами. В этом случае реакция идет через промежуточное образова-

* Соединения меди, используемые в качестве катализатора разложения алифатического диазосоединения, под влиянием последнего испытывают химические превращения, сущность которых окончательно не установлена. В результате образуется соединение одновалентной меди, так называемый модифицированный катализатор; именно он способствует изомеризации замещенных циклопропенов в фураны.

ние мезомерного бирадикала (19); замыкание кольца в мезомерной форме (19б) дает фуран:



Присоединение двух эквивалентов карбена к углеводороду с тройной углерод-углеродной связью представляет собой единственный известный в настоящее время метод синтеза производных бициклобутана с электронодонорными заместителями при диагональной связи. В реакции метоксикарбонилкарбена с дифенилацетиленом были получены все теоретически возможные пространственные изомеры эфира 1,3-дифенил-2,4-бицикло[1,1,0]бутандикарбоновой кислоты (20): экзо-экзо (20а) — 8%, экзо-эндо (20б) — 6% и эндо-эндо (20в) — 10%:



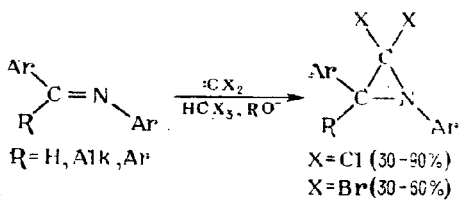
Тем самым была впервые экспериментально доказана неплоскостная структура бициклобутана.

## РЕАКЦИИ КАРБЕНОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ СОДЕРЖАЩИМИ КРАТНЫЕ СВЯЗИ УГЛЕРОД — ГЕТЕРОАТОМ

Взаимодействие карбенов с соединениями, содержащими кратные связи между углеродом и гетероатомом, протекает менее однозначно, чем с соединениями, содержащими кратные

связи углерод—углерод. Наличие у гетероатома неподеленных электронных пар и несимметричное распределение электронной плотности делает возможным, помимо атаки карбена на двойную связь, также координацию его с неподеленной электронной парой и образование промежуточных соединений, которые могут давать трехчленные гетероциклы, реагировать как 1,3-диполи с поляризованной двойной связью или стабилизироваться иным способом. Изолированные связи C=X располагаются в следующий ряд по убывающей активности в реакции циклоприсоединения карбена: C=N>C=C>C=O. Взаимодействие карбенов с соединениями, содержащими связь C=S, в настоящее время изучено мало и препаративного значения пока не имеет.

Реакция карбенов с C=N-двойной связью подробно исследована на примере взаимодействия дихлор- и дибромкарбенов с ароматическими азометинами. Она представляет собой удобный метод синтеза гем-дихлоразиридинов:



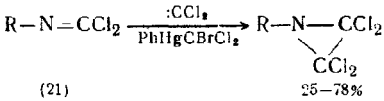

R=H, Alk, Ar

X=Cl (30-90%)
X=Br(30-60%)

Реакция протекает по механизму электрофильного присоединения карбена по кратной связи. Введение донорных заместителей в ароматические ядра увеличивает скорость образования азиридина, а акцепторных — уменьшает. Однако препаративные выходы азиридинов с донорными заместителями в ядре часто бывают небольшими вследствие того, что гем-дихлоразиридины с такими заместителями в кольце легко подвергаются термической изомеризации или взаимодействуют с нуклеофильными агентами с раскрытием кольца. Акцепторные заместители, напротив, повышают устойчивость азиридинового цикла. Дигалокарбены, полученные двухфазным методом Манкоши, реагируют с ароматическими азометинами, содержащими в одном из колец нитрогруппу, образуя соответствующие азиридины с выходом более 70%.

Взаимодействие дихлоркарбена (из галоформа и основания) с алифатическими азометинами не приводит к сколько-нибудь удовлетворительным выходам продуктов циклоприсоединения, по-видимому, вследствие конденсации азометинов в щелочной среде. Попытки получить азиридины реакцией азометинов с дигалокарбенами, генерированными разложением фенилтригалометилртути, также кончились неудачей по причине

малой термической стабильности дигалоазиридинов. Метод Зейферта оказался пригодным лишь для синтеза азиридинов, содержащих не менее трех атомов хлора в кольце. Так могут быть получены тетрахлоразиридины из дихлориминов (21) и дихлоркарбена:

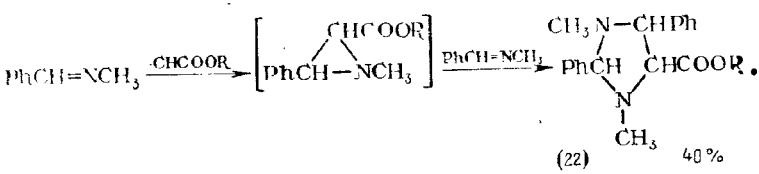


(21) 25–78%

Реакция 1,1-циклоприсоединения к двойной связи C=N свойственна не только дигалокарбенам. При термокаталитическом разложении диазоуксусного эфира в присутствии алифатических азометинов можно получить эфиры соответствующих азиридинкарбоновых кислот с удовлетворительными выходами:

30%

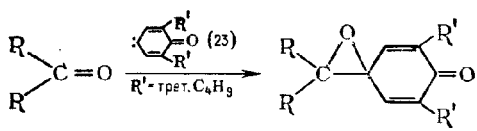
В некоторых случаях, однако, образующиеся азиридины вступают в дальнейшее взаимодействие с азометином, образуя производные имидазолидина (22):



(22) 40%

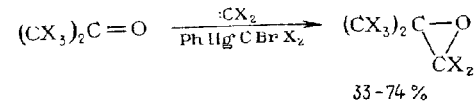
По этой причине реакцию алкоксикарбонилкарбена с азометинами нельзя рассматривать как общий метод синтеза эфиров азиридинкарбоновых кислот.

Реакцией карбенов с соединениями, содержащими двойную связь C=O, можно получать некоторые кислородсодержащие гетероциклы с тремя или пятью атомами в кольце. 3,5-Диалкил-1-карбена-4-циклогексадиенон (23) присоединяется к карбонильной группе кетонов; реакция может быть рекомендована как метод синтеза оксиранов спирановой структуры (24):

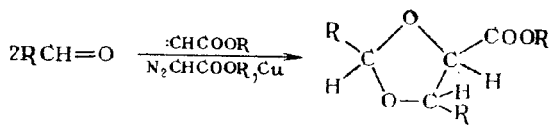


(24) 47–74%

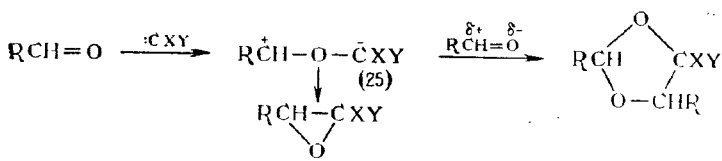
Аналогично дигалокарбены реагируют с пергалогенкетонами:



Каталитическое разложение диазоуксусного эфира в среде карбонильных соединений может привести не к оксиранам, а к диоксоланам:

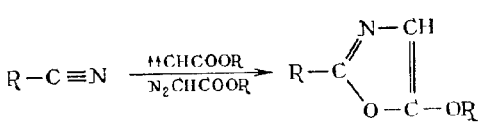


Для этих двух типов взаимодействия карбенов с карбонильными соединениями предложен общий механизм, включающий промежуточное образование биполярного иона (25), который далее стабилизируется путем замыкания в трехчленный цикл или взаимодействием с новой молекулой карбонильного соединения:

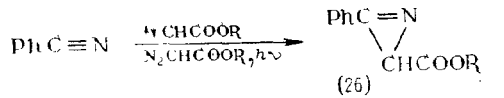


В ряде случаев образующиеся при реакции оксираны испытывают дальнейшие превращения, приводящие к образованию соединений с открытой цепью углеродных атомов. Имеющиеся в настоящее время данные не позволяют уверенно предсказать условия, способствующие протеканию реакции карбенов с C=O-связью по одному из трех перечисленных выше направлений; эти реакции изучены недостаточно систематично и могут представить интерес лишь для получения некоторых отдельных представителей ряда кислородсодержащих гетероциклов.

Реакция карбенов с тройной связью C≡N может иметь препаративное значение как метод синтеза оксазолов: термическое и термокаталитическое разложение диазоуксусного эфира в среде нитрилов приводит к 2-замещенным 5-алкоксиоксазолам с выходом до 40%:



Оксазолы можно получить также реакцией нитрилов с другими кетокарбенами. Считается, что оксазолы в этой реакции образуются из триплетных карбенов, которые, в свою очередь, возникают из синглетных в результате неэффективных соударений с молекулами малоактивного нитрила. Синглетные карбены в реакции с нитрилами образуют азирины (26):



(26)

но выход последних так мал, что практического применения эта реакция пока не имеет.

## ОГРАНИЧЕНИЯ КАРБЕНОВОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ТРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ. НЕКАРБЕНОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА

Карбеновый метод синтеза трехчленных циклов имеет следующие ограничения:

1. Накопление электроотрицательных заместителей при кратных углерод-углеродных связях затрудняет присоединение электрофильного карбена или делает его невозможным. Так, алкоксикарбонилкарбен не реагирует с двойной связью эфиров фумаровой и малеиновой кислот, практически не присоединяется к окиси мезитила.

2. При наличии в аллильном положении исходного олефина гетероатомов (галоген, сера, кислород, азот) становится возможной конкурирующая с присоединением реакция внедрения карбена по связи С—Х (см. ниже), вследствие чего снижается выход циклопропана. Получить продукт циклоприсоединения к таким олефинам с удовлетворительным выходом удается лишь при использовании триплетного карбена, но и в этом случае часто образуется смесь циклопропанов с изомерными непредельными соединениями.

3. При участии в реакции неизбирательных или малоизбирательных синглетных карбенов фотолиза заметно протекает конкурирующее с циклоприсоединением внедрение карбенов в связи С—Н. Чтобы избежать образования продуктов внедрения, целесообразно вести реакцию с менее активным каталитически генерированным карбеном.

4. Соединения с трехчленными кольцами не удается получать в тех случаях, когда они оказываются нестойкими в условиях проведения опыта. Некоторые примеры такого рода приводились выше.

5. Карбеновый метод неприменим для получения соединений с трехчленным циклом исходя из непредельных соединений, содержащих свободную карбоксильную, сульфо- или нитрогруп-

ну, ограниченно применим при использовании других непредельных соединений, имеющих подвижный водород (спиртов, фенолов, аминов, тиолов и др.), так как либо сами карбены, либо их предшественники (алифатические диазосоединения и карбоанионы) взаимодействуют с перечисленными функциональными группами быстрее, чем с С—С-кратной связью, что приводит к образованию нежелательных продуктов реакции.

Избежать некоторых из перечисленных здесь затруднений и получить соединения с трехчленным кольцом из нуклеофильных олефинов, непредельных спиртов, свободные от любых продуктов внедрения, позволяют приведенные ниже методы: реакция Симмонса — Смита * и реакции с участием илидов серы.

Реакция Симмонса — Смита является одним из современных широко распространенных методов получения разнообразных производных циклопропана. Она состоит в действии на олефин цинкорганическим соединением, полученным одним из трех способов:

а) реакцией иодистого метилена с цинк-медной парой

$$CH_2I_2 + Zn\,(Cu) \rightarrow IZnCH_2I;$$

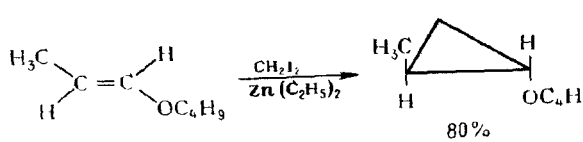
б) взаимодействием диазоалкана с иодистым цинком

$$CH_2N_2 + ZnI_2 \rightarrow ICH_2ZnI + N_2;$$

в) реакцией алкилидениодида с диэтилцинком

$$CH_2I_2 + (C_2H_5)_2Zn \xrightarrow{ZnI_2} C_2H_5ZnCH_2I + C_2H_5I$$

Эти цинкорганические соединения вступают в реакцию с олефином в мягких условиях, причем циклопропаны получаются с хорошим выходом. Циклоприсоединение осуществляется *цис*-стереоспецифично:

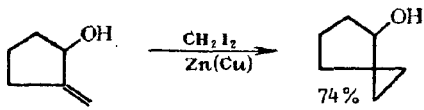


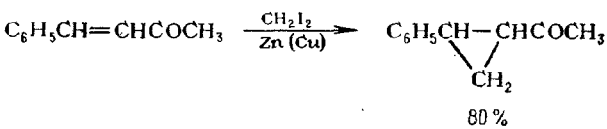

80%

При этом имеющаяся в соединении спиртовая группа не алкилируется, как это имеет место в реакции непредельных спиртов с карбенами; карбонильные группы, сопряженные с двойной связью, часто тоже не препятствуют протеканию реакции. Таким образом, циклопропаны могут быть получены как из непредельных спиртов, так и из непредельных карбонильных со-

* Подробнее см.: Simmons H. E. e. a. Cyclopropanes from unsaturated compounds, methylene iodide and zink-copper couple. — In: Organic Reactions, vol. 20. New York, 1973, p. 1—131.

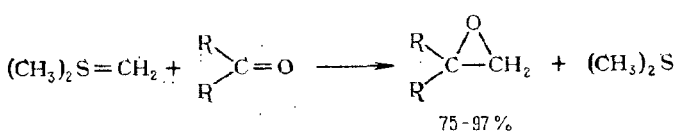
единений:



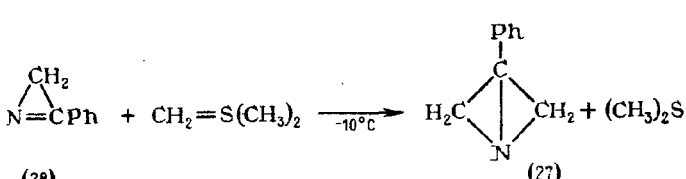




Реакция Симмонса — Смита имеет, однако, свои ограничения: ни ацетилены, ни одноядерные ароматические углеводороды, ни соединения с кратной связью углерод—гетероатом, как правило, в этой реакции циклических аддуктов не образуют.

Общим и новым методом синтеза трехчленных карбо- и гетероциклов являются реакции с участием диметилсульфоний- и сульфоксонийметилидов. Диметилсульфонийметилид $(CH_3)_2S=CH_2$ — исключительно избирательный метиленирующий агент, способный превращать карбонильные соединения в оксираны:



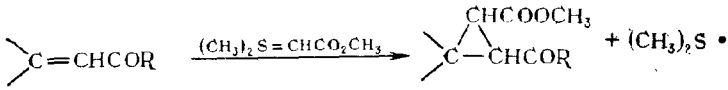

α,β-Непредельные кетоны взаимодействуют с этим реагентом только своей карбонильной группой, циклопропанов при этом не образуется. Диметилсульфонийметилид позволил получить первый гетероциклический аналог бициклобутана — 3-фенил-1-аза-бицикло[1,1,0]бутан (27) из 3-фенил-2Н-азирина (28) с выходом 60%:



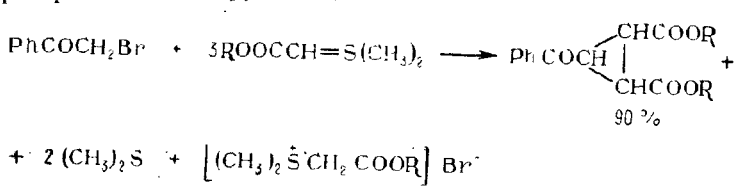

(28) (27)

Диметилсульфонийкарбометоксиметилид $(CH_3)_2S=CHCOOCH_3$ в реакции с α,β-непредельными альдегидами и кетонами образует эфиры циклопропанкарбоновых кислот с выходом 65—

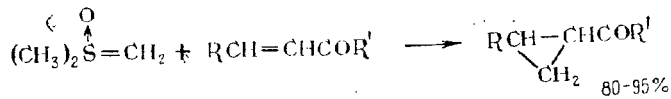
90%:



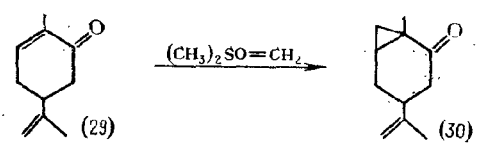
Таким путем можно получать циклопропаны, содержащие электроотрицательные группы при всех атомах кольца, например:



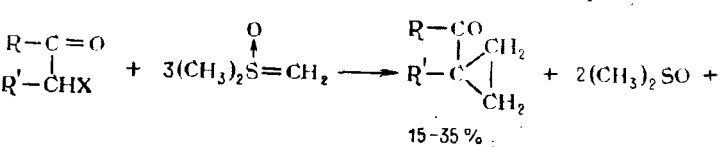
Диметилсульфоксонийметилид $(CH_3)_2S(O)=CH_2$ с монофункциональными карбонильными соединениями образует оксираны, однако с α,β-непредельными кетонами дает циклопропилкетоны:



При наличии в соединении нескольких кратных углерод-углеродных связей с реагентом взаимодействует лишь та, которая сопряжена с карбонильной группой. Так, из карвона (29) с выходом 81% образуется соответствующий бициклический кетон (30); изолированная двойная связь в реакции не участвует:



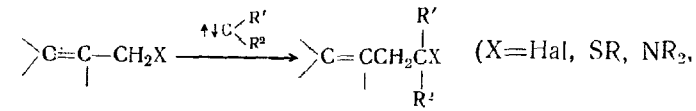
В реакции с эфирами α,β-непредельных кислот диметилсульфоксонийметилид стереоспецифично с выходом около 30% дает эфиры циклопропанкарбоновых кислот. Тот же реагент при взаимодействии с α-галогенкетонами дает циклопропилкетоны:



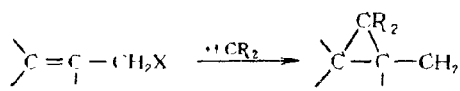
## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ВНЕДРЕНИЯ

### ВНЕДРЕНИЕ КАРБЕНОВ ПО СВЯЗИ УГЛЕРОД — ГЕТЕРОАТОМ

Синглетные метилен, алкоксикарбонил- и бисалкоксикарбонилкарбены, а также карбены ряда циклогексадиенона внедряются в связь между углеродом и гетероатомом (серой, азотом, кислородом, галогеном), образуя соответствующие производные гомологов исходных соединений с препаративными выходами в том случае, если гетероатом находится в подвижном, аллильном положении:




Внедрение успешно конкурирует с циклоприсоединением по двойной связи, так что соответствующие производные циклопропана в этих реакциях образуются с низким выходом или не образуются вовсе. Триплетные карбены оказываются, напротив, более склонными к реакции циклоприсоединения (см., например, табл. 5):



Применение реакции внедрения синглетных карбенов в связь C—X в синтезе осложняется тем, что в случае аллильных галогенидов (сульфидов, эфиров, аминов и т. д.), содержащих в α- или γ-положении по отношению к гетероатому какой-либо заместитель (например, алкильную группу), в результате реакции обычно получаются два продукта внедрения: один из них сохраняет углеродный скелет исходного олефина (так называемый неперегруппированный продукт), а в другом происходит аллильная перегруппировка радикала (так называемый перегруппированный продукт). Так, в реакции этоксикарбонилкарбена, полученного каталитическим разложением диазоуксусного эфира, с 1,4-дихлор-2-бутеном неперегруппированный и перегруппированный продукты (31) и (32) получились примерно в равных количествах:

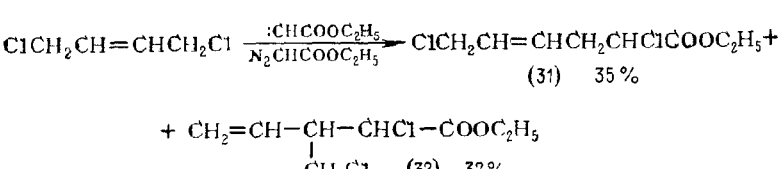


*Таблица 5*

**Выход (%) продуктов внедрения и циклоприсоединения бисалкоксикарбонилкарбена при различных методах разложения диазомалонового эфира (ДМЭ)**

| Субстрат | Метод разложения ДМЭ | Характер промежуточной частицы | Выход в реакции | | % вн./%вн.+%пр. |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | внедрения | присоединения | |
| $CH_2{=}CHCH_2Cl$ | Прямой фотолиз | Синглетная | 53 | 23 | 0,7 |
| | Сенсибилиз. фотолиз | Триплетная | 5 | 88 | 0,05 |
| | CuCl, 110 °C | Карбеноид | 32 | 3 | 0,9 |
| $CH_2{=}CHCH_2SC_4H_9$ | Прямой фотолиз | Синглетная | 57 | 11 | 0,8 |
| | Сенсибилиз. фотолиз | Триплетная | 28 | 55 | 0,3 |
| | Cu, 90 °C | Карбеноид | 93 | 0 | 1 |

В применении к производным пропаргильного типа реакция внедрения с перегруппировкой, преобладающая в этом случае, дает возможность получать функционально замещенные аллены, которые трудно получить другим путем:

$$XCH_2C\equiv CCH_2Y \xrightarrow{+:C(R)COOR'} CH_2{=}C{=}C(CH_2X){-}CRY{-}COOR'$$

X = Y = Cl, R = H(15%); X = Alk, Y = SPh, R = COOR' (60-80%).

Взаимодействие карбенов с насыщенными эфирами, аминами, сульфидами и галогенопроизводными углеводородов имеет ограниченное применение в синтезе. Разложением диазоуксусного эфира в среде циклических эфиров могут быть получены циклы бóльшего размера, например:

В реакции насыщенных галогенопроизводных углеводородов с фотохимически генерированным метиленом образуется смесь гомологов исходного соединения в результате внедрения как по

связи C—галоген (синглетный карбен), так и по связи C—H (триплетный карбен). Алкоксикарбонилкарбены с насыщенными галогенопроизводными дают с заметными выходами лишь эфиры α-галогенуксусных (-малоновых) кислот, что практически не используется, так как эти соединения гораздо проще получать традиционными методами.

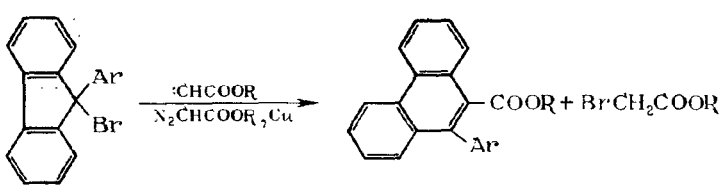
Галогенопроизводные углеводородов ряда ди- и трифенилметана реагируют с этоксикарбонилкарбеном с образованием продуктов формального* внедрения в связь C—C. Так, в реакции дифенилбромметана с каталитически генерированным этоксикарбонилкарбеном получается эфир 2,3-дифенил-3-бромпропановой кислоты:

$$Ph_2CHBr \xrightarrow[N_2CHCOOR,\ Cu]{:CHCOOR} PhCHBrCHPhCOOR,$$

а разложение диазоуксусного эфира в среде трифенилгалогенметана дает смесь равных количеств эфиров бромуксусной и трифенилакриловой кислот:

$$Ph_3CX \xrightarrow[N_2CHCOOR,\ Cu]{:CHCOOR} BrCH_2COOR + Ph_2C{=}CPhCOOR$$

Последняя из написанных реакций оказалась достаточно общей и может быть использована для получения аналогично построенных продуктов и из других триарилгалогенметанов. В частности, исходя из 9-арил-9-бромфлуоренов, таким путем можно получать замещенные фенантренкарбоновые кислоты:




Механизм описанных здесь реакций карбенов с арилгалогенметанами в настоящее время изучен недостаточно.

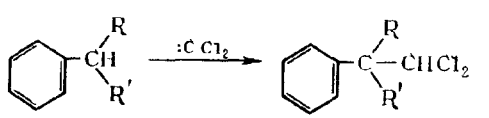
Склонность производных углеводородов к реакциям внедрения карбенов по связи C—гетероатом возрастает вместе с основностью гетероатома в ряду C—Hal<C—O<C—S, что хорошо согласуется с принятым в настоящее время механизмом реакции внедрения, первой стадией которого считается образование илида (см. с. 18). Влияние характера заместителей при

* До сих пор не описано ни одного примера подлинного одностадийного внедрения карбенов в углерод-углеродные связи. Образование продукта реакции карбена с ди- и триарилгалогенметанами является, по-видимому, следствием перегруппировки нестойкого промежуточного соединения, природа которого, однако, пока не установлена.

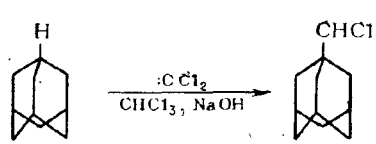
секстетном атоме углерода в карбенах на склонность последних к реакциям внедрения изучено недостаточно полно. Можно лишь констатировать, что сам метилен в реакциях с производными олефинов легче дает продукты присоединения по двойной связи, а с заменой водорода на электроотрицательные заместители склонность к внедрению возрастает.

### ВНЕДРЕНИЕ КАРБЕНОВ В СВЯЗЬ X—H

Способность карбенов внедряться в C—H-связи углеводородов и их производных нашла применение в ряде препаративных синтезов. Для этой цели используются карбены, обладающие средней реакционной способностью, — дигало- и алкоксикарбонилкарбены. Ни малоизбирательные карбены типа метилена, ни малоактивные карбены (как дифенилкарбен) для препаративных синтезов этого типа не подходят. Внедрение происходит успешно и дает продукт реакции, свободный от побочных соединений, в том случае, если исходное соединение содержит одну C—H-связь повышенной активности, например, при третичном атоме углерода, в бензильном или аллильном положении, активированную соседней группой или по стерическим причинам более доступную, чем все остальные C—H-связи. Так, дигалокарбены, генерированные в газовой фазе (140—180° C), в третичные связи углеводородов внедряются в 70 раз быстрее, чем во вторичные, а в первичные связи C—H не внедряются вовсе. Дихлоркарбен, полученный при разложении ртутьорганического соединения (по Зейферту), внедряется в аллильные связи C—H быстрее, чем присоединяется по двойной связи C=C. Реакция дихлоркарбена (из галоформа и трет.-бутилата калия) с алкилбензолами может быть рекомендована как метод синтеза ароматических соединений с дихлорметильной группой в α-положении:

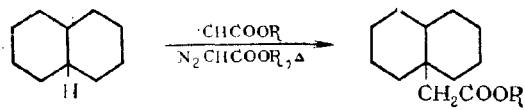


а дихлоркарбен, полученный по методу Манкоши, открывает отличный препаративный метод получения дихлорметиладамантана (33):

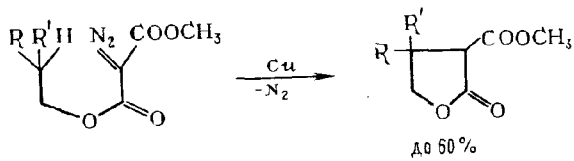


(33)

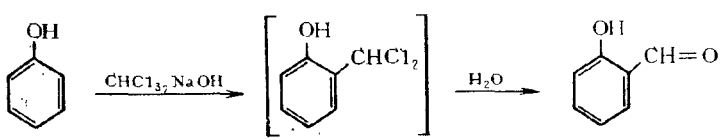
Внедрение алкоксикарбонилкарбенов в С—Н-связи ци
сана и декалина представляет собой простой способ по
эфиров соответствующих циклоалкилуксусных кислот, мер:




Для осуществления этих реакций диазоуксусный эфир следует разлагать термически или фотолитически, так как каталитически генерированный алкоксикарбонилкарбен в подобной реакции малоактивен. Вместе с тем каталитически генерированные бисалкоксикарбонилкарбены оказываются способными внедряться в некоторые С—Н-связи. Внутримолекулярное С—Н-внедрение бисалкоксикарбонилкарбена с алифатическими радикалами в спиртовом остатке может быть использовано как метод синтеза замещенных бутиролактонов:




В промышленном масштабе используется реакция внедрения дигалокарбенов в С—Н-связи активированного ароматического ядра фенолов, приводящая (после гидролиза промежуточного продукта) к образованию *о*-оксиальдегидов ароматического ряда (реакция Раймера—Тимана):




В реакцию вступают не только замещенные в ядре фенолы, но также их гетероциклические аналоги и оксипроизводные полициклических углеводородов. Несмотря на невысокие выходы, реакция находит применение, поскольку является единственным способом прямого формилирования фенолов.

Карбены (метилен, дигало- и алкоксикарбонилкарбены) способны внедряться в связь Si—H. Эта реакция открывает удоб-

ный метод получения производных тетраалкилсилана:

$$R_3Si{-}H \xrightarrow{:CXY} R_3SiCHXY$$

Даже при наличии у атома кремния непредельных радикалов, карбен легче внедряется в связь Si—H, чем присоединяется по кратной связи C—C. Скорость внедрения алкоксикарбонилкарбена в Si—H-связи разной степени замещения увеличивается от монозамещенных к трехзамещенным силанам. Участие катализатора в генерировании карбена не сказывается на избирательности этого последнего к Si—H-связям разной степени замещения. Внедрение осуществляется, по-видимому, через слабополярное переходное состояние по согласованному механизму.

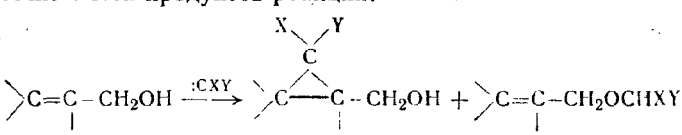
Карбены внедряются в связи H—гетероатом спиртов, фенолов, первичных и вторичных аминов, тиолов, фосфинов и т. д., что приводит к образованию соответствующих продуктов алкилирования.* Фотолиз, термолиз и термокаталитическое разложение алифатических диазосоединений в спиртах дает простые эфиры с выходами до 70—90%:

$$ROH \xrightarrow{:CXY} ROCHXY$$

Разложение диазоэфиров в алифатических спиртах приводит к образованию эфиров алкоксикислот, причем реакция сопровождается переэтерификацией карбена:

$$R'OH \xrightarrow{:CXCOOR''} R'OCXCOOR' + R'OCXCOOR''$$

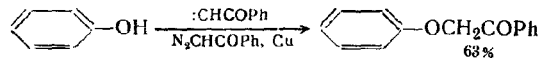
При взаимодействии карбенов с непредельными спиртами имеет место конкуренция процессов циклоприсоединения по двойной связи и внедрения по связи O—H, что приводит к образованию смеси продуктов реакции:



В отличие от арил- и алкоксикарбонилкарбенов, которые образуют преимущественно продукты внедрения, дигалокарбены с непредельными спиртами дают почти исключительно соответствующие продукты циклоприсоединения по двойной связи. Аналогично этому действие дигалокарбенов направляется только на ароматическое ядро фенолов (см. выше, реакция Раймера—Тимана), в то время как алкоксикарбонил- и кетокарбены образуют с фенолами феноксипроизводные — продукты вне-

* Алкилирование минеральных и карбоновых кислот высокореакционноспособными диазосоединениями типа диазометана и его гомологов осуществляется в большинстве случаев по ионному механизму.

дрения в связь O—H:




Слабые карбоновые кислоты в отсутствие катализатора не реагируют с такими устойчивыми диазосоединениями, как диазомалоновый эфир или диазокетоны. Однако в присутствии катализаторов в мягких условиях происходит образование сложных эфиров исходных кислот:

$$RCOOH \xrightarrow[N_2CXY,\ Cu]{:CXY} \underset{\text{до } 90\%}{RCOOCHXY}$$

Реакции карбенов с меркаптанами изучены мало. Известно только, что в присутствии ацетата родия образуются продукты внедрения кетокарбенов в связь S—H с большим выходом:

$$RSH \xrightarrow[N_2CHCOOCH_3,\ Rh_2(OAc)_4]{:CHCOOCH_3} \underset{70-90\%}{RSCH_2COOCH_3}$$

Первичные и вторичные амины реагируют с карбенами, образуя производные соответственно вторичных и третичных аминов:

$$RNH_2 \xrightarrow{:CXY} RNHCXY$$

$$R_2NH \xrightarrow{:CXY} R_2NCHXY$$

Внедрение метилалкоксикарбонилкарбена в N—H-связь бензиламина использовалось для синтеза аланина по схеме:

$$PhCH_2NH_2 \xrightarrow[N_2C(CH_3)COOR]{:C(CH_3)COOR} PhCH_2NCH(CH_3)COOR \rightarrow NH_2CHCOOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad H \qquad\qquad\qquad\quad CH_3$$

Первичный продукт взаимодействия аминов с дигалокарбенами — дихлорметиламин — в условиях реакции гидролизуется, причем образуется замещенный формамид:

$$R_2NH \xrightarrow[CHCl_3,\ KOH,\ R_4NX]{:CCl_2} [R_2NCHCl_2] \xrightarrow{H_2O} \underset{40-80\%}{R_2NCH{=}O}$$

Эта реакция представляет собой важный метод формилирования аминов.

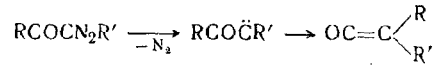
## СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБЕНОВ

### ПЕРЕГРУППИРОВКА ВОЛЬФА*

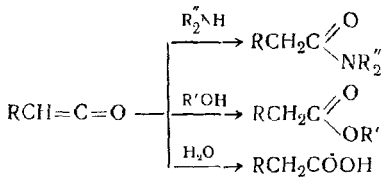
Перегруппировка Вольфа происходит при каталитическом, термическом или фотолитическом разложении α-диазокетонов и состоит в 1,2-сдвиге заместителя от углерода карбонильной

* Подробнее см.: Родина Л. Л., Коробицына И. К. Перегруппировка Вольфа. — Усп. хим., 1967, т. 36, с. 611—635.

группы к секстетному углеродному атому промежуточно возникающего α-кетокарбена:

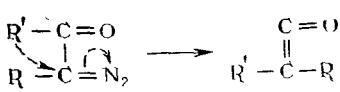


Продуктом перегруппировки являются весьма реакционноспособные кетены, которые легко взаимодействуют с протонными растворителями (вода, спирты, амины), образуя при этом карбоновую кислоту или ее производные:



Эти соединения и являются конечными изолируемыми продуктами реакции. В отдельных случаях удается выделить сам кетен. В качестве катализатора реакции обычно используют окись серебра или серебряные соли; соединения меди применяются редко, поскольку в их присутствии кетокарбены проявляют склонность к межмолекулярным реакциям, например с непредельными соединениями. Термолиз диазокетонов осуществляется сравнительно редко. Для проведения перегруппировки Вольфа наиболее подходящим является фотолитическое разложение диазокетонов.

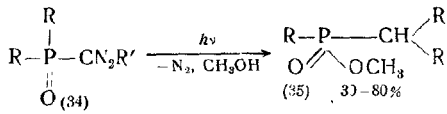
Реакция идет с сохранением конфигурации углеродного атома мигрирующей группы R, что говорит о согласованном механизме процесса. Осуществлению перегруппировки способствует цисоидное расположение карбонильной и диазогрупп в соединении: мигрирующая группа при этом оказывается в *транс*-положении к отщепляемому атому азота, что является необходимым условием для реализации согласованного течения реакции:



Если по стерическим причинам цисоидная конформация α-диазокетона реализоваться не может, перегруппировка Вольфа идет очень вяло.

Производные карбоновых кислот можно получать исходя из диазокетонов алифатического, алициклического, ароматического и гетероциклического ряда. Наличие в соединении других функциональных групп не препятствует протеканию реакции. Так, перегруппировка гладко идет в случае пергалогеналкилди-

азометилкетонов, эфиров диазокарбоновых кислот, непредельных соединений и т. д. Выходы продуктов обычно достигают 70—85%. Реакция может быть осуществлена также с фосфорными аналогами диазокетонов типа соединения (34), причем в результате ее образуются производные фосфиновых кислот (35):



Фотолитическое разложение 2-диазо-1,3-дикетонов в водной среде приводит к 3-кетокислотам с выходом от 50 до 95%:

$$RCOCN_2COR' \xrightarrow[-N_2,\ H_2O]{h\nu} RCOCHR'COOH$$

Перегруппировка Вольфа входит как составная часть в синтез гомологичных кислот по Арндту—Эйстерту. Метод Арндта—Эйстерта состоит в превращении карбоновых кислот через хлорангидриды в α-диазометилкетоны с помощью диазометана:

$$RCOOH \xrightarrow{SOCl_2} RCOCl \xrightarrow{CH_2N_2} RCOCHN_2 + HCl$$

Выделяющийся в этой реакции хлористый водород необходимо нейтрализовать, чтобы помешать его взаимодействию с образующимся диазокетоном по уравнению

$$RCOCHN_2 + HCl \rightarrow RCOCH_2Cl + N_2.$$

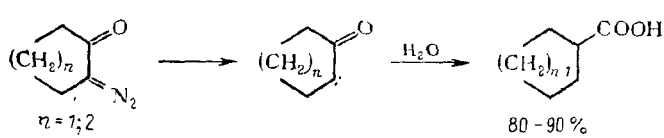
Нейтрализация достигается с помощью избытка диазометана

$$HCl + CH_2N_2 \rightarrow CH_3Cl + N_2$$

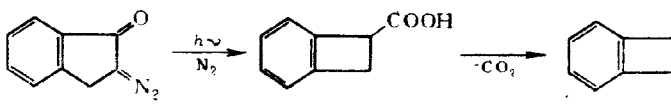
или добавлением в реакционную смесь триэтиламина.

Полученный таким путем диазокетон далее подвергается перегруппировке Вольфа в подходящей протонной среде, причем образуется ближайший гомолог исходной кислоты (или его производное). Реакция Арндта — Эйстерта является лучшим методом при работе с малыми количествами веществ. В отличие от других методов получения гомологичных кислот, эта реакция не содержит стадий восстановления и поэтому может быть использована для синтеза соединений, содержащих группировки, чувствительные к действию восстановителей.

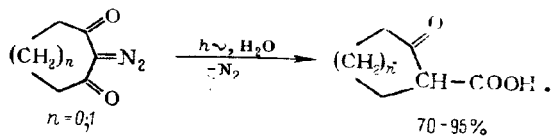
Перегруппировка Вольфа может быть применена к диазокетонам циклического строения, в этом случае она является удобным методом сужения кольца:



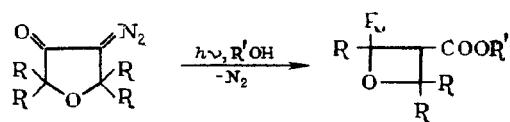
Склонность к перегруппировке свойственна даже таким циклическим диазокетонам, которые в результате этой реакции образуют напряженные циклы. Так, при фотолизе диазоинданона был получен бензоциклобутан:



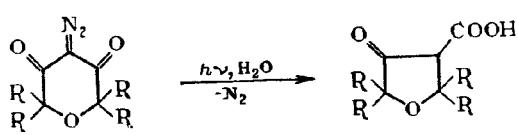
Циклические 2-диазо-1,3-дикетоны в результате перегруппировки превращаются в циклические кетокислоты, содержащие в кольце на один атом углерода меньше, чем исходное соединение:



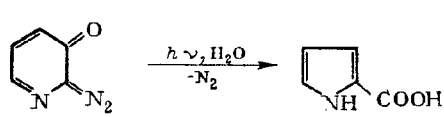
Этот метод сужения кольца может быть распространен и на соединения гетероциклического ряда, содержащие в кольце атомы азота или кислорода. Так, из 4-диазо-2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов (36) были получены эфиры кислот ряда оксетана (37) с выходами 60—97%:



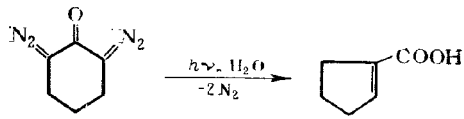
а диазодикетоны ряда тетрагидропирана (38) были превращены в кетокислоты ряда тетрагидрофурана:



Аналогично могут быть получены кислоты ряда пиролла из производных пиридина:

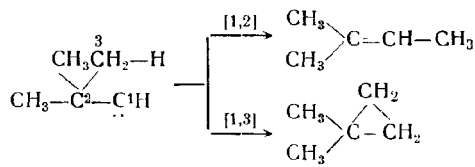


1,3-Бисдиазо-2-кетоны в условиях фотолиза в водной среде образуют непредельные кислоты также с сужением кольца:

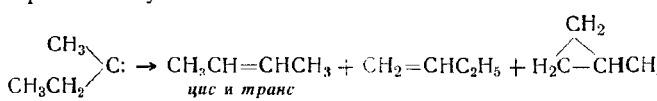


## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ АЛКИЛКАРБЕНОВ И КАРБЕНАЦИКЛОАЛКАНОВ

Алкил- и диалкилкарбены склонны к изомеризации, состоящей в 1,2- или 1,3-сдвиге атома водорода или алкильной группы. В результате такого сдвига образуются соответственно олефины или циклопропаны:



Карбены с неразветвленными радикалами дают в этой реакции преимущественно олефины, причем происходит 1,2-сдвиг водорода главным образом от метиленовой группы. Так, при изомеризации метилэтилкарбена в качестве основного продукта реакции образуется смесь *цис*- и *транс*-2-бутенов, а бутен-1 и метилциклопропан получаются в меньшем количестве:



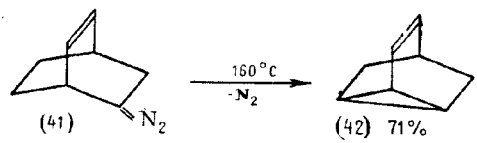
Относительные выходы циклопропанов увеличиваются по мере разветвления алкильного радикала. При наличии в β-положении к секстетному атому углерода в карбене различных радикалов относительная легкость их миграции определяется как характером перемещающихся групп, так и мультиплетностью карбена. Атом водорода и метильная группа обладают бо́льшей подвижностью в синглетном карбене, а фенильная группа — в триплетном.

Изомеризация карбенов как метод получения непредельных соединений находит применение среди сложных карбоциклических систем. Так, разложением 3-диазотрицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]декана (39) избирательно получается только трицикло[5.2.1.$0^{2,6}$]-3-де-

цен (40)

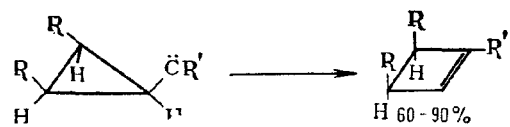
(39) (40)

а из диазоноркамфоры (41) образуется трициклен (42)



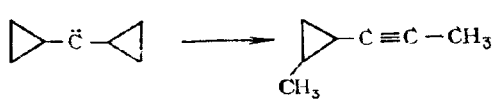

(41) (42) 71%

Циклопропилкарбены изомеризуются с расширением карбоцикла в циклобутены. Реакция осуществляется стереоспецифично так, что взаимное расположение заместителей сохраняется в циклобутене:

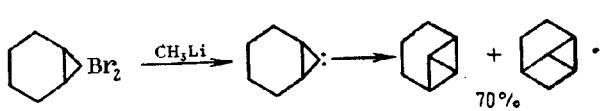


H 60 - 90%

Изомеризация дициклопропилкарбенов происходит иначе и приводит к образованию этинилциклопропанов:



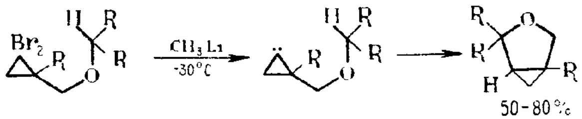
Карбенациклопропаны изомеризуются в аллены. Эта реакция упоминалась ранее как важный метод перехода от олефинов к алленам (см. с. 22). Если по стерическим причинам такая изомеризация невозможна, то происходит реакция внутримолекулярного внедрения ([1,3]- и [1,4]-сдвиги водорода) и образуются производные бициклобутана и бициклопентана:




70%

Карбенациклопропаны, имеющие в боковой цепи атом кислорода, изомеризуются в 3-оксабицикло[3,1,0]гексаны. Реакция име-

ет общий характер:



Резюмируя сказанное в этом разделе, приходится отметить, что изомеризация алкилкарбенов как метод синтеза олефинов и циклопропанов имеет ограниченное применение, так как, во-первых, реакция не всегда проходит однозначно и, во-вторых, для получения многих олефинов традиционные методы являются более простыми и общими. С другой стороны, отдельные труднодоступные соединения можно синтезировать этим способом с хорошим выходом.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. СИНТЕЗ ГЕМИНАЛЬНЫХ ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ
(присоединение дихлоркарбена к 2-метилпропену и 2-бутену)

$$CHCl_3 + (CH_3)_3COK \rightarrow CCl_3^- + K^+ + (CH_3)_3COH,$$

$$CCl_3^- \rightarrow Cl^- + :CCl_2,$$

$$:CCl_2 + RCH{=}CR'R'' \rightarrow \underset{\diagdown\,CCl_2\,\diagup}{RCH{-}CR'R''}$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Хлороформ . . . . . . . . . . . . . . . | 12 г |
| трет.-Бутилат калия* . . . . . . . . . . | 13,5 г |
| 2-Метилпропен или 2-бутен (из газометра)** . | 10 л |
| Пентан . . . . . . . . . . . . . . . | 50 мл |
| Эфир . . . . . . . . . . . . . . . . | 90 мл |
| $CaCl_2$ | |

Синтез гем-дихлорциклопропанов проводят в приборе, показанном на рис. 2. В трехгорлую колбу *3* емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой *2* с ртутным затвором, газоподводной трубкой *1* и обратным холодильником *4*, охлаждае-

* О получении трет.-бутилата калия, свободного от спирта, см. указанную в списке литературы (на с. 59) статью Деринга и Гофмана.

** Получен дегидратацией 1 моля 2-метилпропан-1-ола или соответственно 2-бутанола над активной окисью алюминия при 330—350° С способом, указанным в книге Г. В. Голодникова, Т. В. Мандельштам «Практикум по органическому синтезу» (Л., 1976, с. 249). Для предупреждения полимеризации 2-бутена к 2-бутанолу добавляют пиперидин в количестве 7% от веса спирта.

мым смесью ацетона с твердой углекислотой, вносят 50 мл сухого пентана и 13,5 г свежеприготовленного трет.-бутилата калия. Колбу охлаждают в бане, заполненной смесью льда и соли, и при температуре —10° С под слой пентана пропускают ток сухого алкена.

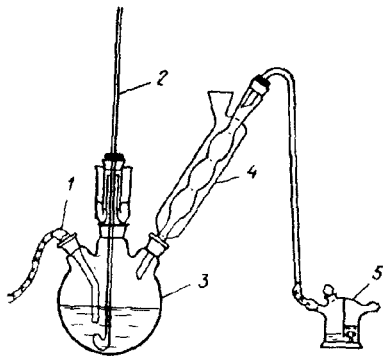



Рис. 2. Установка для получения дихлорциклопропанов из низкокипящих олефинов.

Когда алкен перестанет поглощаться пентаном и начнет проходить через запорную склянку *5*, заполненную конц. $H_2SO_4$, газоподводную трубку *1* вынимают и на ее место ставят капель-

*Таблица 6*

**Физические свойства дихлордиметилциклопропанов**

| Соединение | Температура кипения, °С (давление, мм рт. ст.) | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Литература* |
|---|---|---|---|---|
| 2,2-Дихлор-1,1-диметилциклопропан | 118—120 (760) | 1,4461 | 1,0854 | [1] |
| 3,3-Дихлор-1,2-диметилциклопропан (*цис*-изомер) | 78— 79 (150) | 1,4551 | — | [2] |
| 3,3-Дихлор-1,2-диметилциклопропан (*транс*-изомер) | 73— 75 (150) | 1,4481 | — | [2] |

* [1] — см. указанную в списке литературы (на с. 59) статью Деринга и Гофмана.
[2] — Weyerstahl W., Klamann D., Finger C. e. a. Eine einfache Darstellung von 1,1-Dihalogen-cyclopropanen. — Chem. Ber., 1967, Bd. 100, N 6, S. 1858—1859.

ную воронку. К суспензии трет.-бутилата калия в смеси углеводородов при охлаждении в смеси льда с солью и энергичном перемешивании добавляют по каплям 12 г хлороформа с такой скоростью, чтобы смесь слабо кипела и олефин полностью конденсировался в обратном холодильнике. После окон-

чания добавления хлороформа реакционную смесь перемешивают еще 15 мин при —10° С, затем заменяют обратный холодильник трубкой со шлангом, конец которого находится в вытяжном шкафу, и дают смеси медленно нагреться до комнатной температуры. Непрореагировавший олефин при этом испаряется. Остаток в колбе разбавляют 100 мл воды, продукт трижды экстрагируют эфиром порциями по 30 мл. Эфирные вытяжки объединяют, сушат хлористым кальцием, растворитель отгоняют при атмосферном давлении. Остаток перегоняют из колбы с дефлегматором или на колонке в вакууме водоструйного насоса. Собирают фракцию, кипящую в пределах 1—2° С. Выход гем-дихлорциклопропана составляет около 9 г (70% от теоретического), физические константы продуктов приведены в табл. 6.

## 2. СИНТЕЗ *ЦИС-* И *ТРАНС-2-*ФЕНИЛЦИКЛОПРОПАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(присоединение этоксикарбонилкарбена к стиролу)

$$N_2CHCOOC_2H_5 \xrightarrow{CuSO_4} N_2 + :CHCOOC_2H_5,$$

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + :CHCOOC_2H_5 \rightarrow C_6H_5CH(CH_2)CHCOOC_2H_5,$$

*цис* и *транс*

$$C_6H_5CH(CH_2)CHCOOC_2H_5 \xrightarrow[2)\ H_2SO_4]{1)\ KOH} C_6H_5CH(CH_2)CHCOOH$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Стирол | 83 г |
| Этилдиазоацетат (диазоуксусный эфир) * | 28 г |
| Сульфат меди (II), безводный | 0,2 г |
| Метанол | 50 мл |
| Гидроксид калия | 5 г |
| Изопропиловый спирт | 100 мл |
| Серная кислота (10%-ная) | |
| Петролейный эфир | |
| Бензол | |

Синтез проводят на установке, изображенной на рис. 3, *а*. В круглодонную колбу *4* емкостью 250 мл, снабженную мешалкой *2*, капельной воронкой *1* и обратным холодильником *3*, соединенным через предохранительную склянку *5* с газометром *6*, помещают 83 г стирола и 0,2 г безводного сульфата меди

* Получение этилдиазоацетата и его очистку см. в книге Г. В. Голодникова и Т. В. Мандельштам «Практикум по органическому синтезу» (Л., 1976, с. 219).

(II). Смесь нагревают на масляной бане до 90° С и, поддерживая эту температуру, при постоянном перемешивании прибавляют из капельной воронки 28 г диазоуксусного эфира с такой скоростью, чтобы азот выделялся не чаще, чем 1 пузырек в секунду. Эта операция обычно занимает около 3,5 ч. По окончании добавления этилдиазоацетата смесь нагревают и перемешивают еще полчаса при 100° С, затем дают ей медленно охладиться. Непрореагировавший стирол отгоняют в вакууме водоструйного насоса ($t_{кип}$=42° С при 17 мм рт. ст.), а остаток пере-

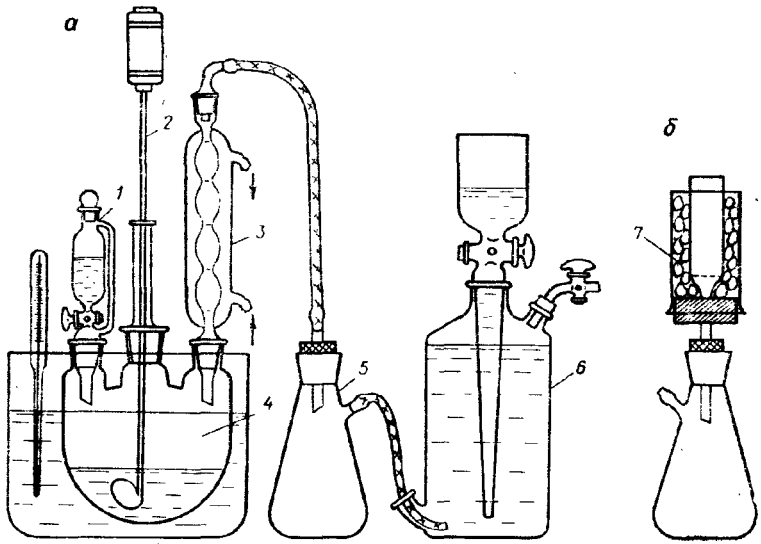



Рис. 3. Установка для синтезов с диазоуксусным эфиром

*а* — реакционный сосуд с предохранительной скляшкой и газометром; *б* — фильтр Шотта с охладительной рубашкой.

гоняют в более глубоком вакууме. Выход этилового эфира 2-фенилциклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси (7:3) *транс-* и *цис*-изомеров с $t_{кип}$=120—125° С при 6 мм рт. ст. составляет 22 г (46% от теоретического). Измеряют объем азота, собранного в газометре, приводят его к нормальным условиям и сравнивают с теоретически ожидаемым.

Для разделения *транс-* и *цис*-изомеров эфира 22 г смеси растворяют в стакане или в широкой пробирке в 45 мл метанола и охлаждают до —70° С в бане, содержащей смесь твердой углекислоты с ацетоном. Выделившиеся из раствора кристаллы быстро отфильтровывают на фильтре Шотта, охлаждаемом углекислотой 7 (рис. 3, *б*), и промывают 5 мл метанола, предварительно охлажденного твердой углекислотой. Выход кристаллического *транс*-эфира с $t_{пл}$=35—37° С составляет 11 г (23% от

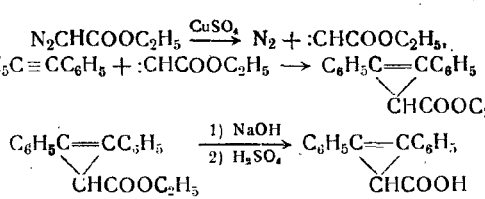
теоретического). Маточный раствор после отделения *транс*-эфира содержит в основном *цис*-изомер эфира.

Для получения *транс*-2-фенилциклопропан-1-карбоновой кислоты 11 г эфира этой кислоты нагревают в колбе с обратным холодильником с 5 г гидроксида калия, растворенного в 50 мл изопропилового спирта, в течение 4 ч на кипящей водяной бане. Изопропиловый спирт отгоняют с паром, остаток в перегонной колбе охлаждают в бане со льдом до 0° С и к нему при перемешивании стеклянной палочкой по каплям добавляют охлажденную во льду 10%-ную серную кислоту до кислой реакции по конго. Выделившуюся при этом из раствора органическую кислоту отфильтровывают на фильтре Шотта, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из минимального количества кипящего петролейного эфира. Выход *транс*-2-фенилциклопропан-1-карбоновой кислоты с $t_{пл}=90°$ С составляет 6 г (63% от теоретического, считая на эфир этой кислоты, и 15% от теоретического, считая на этилдиазоацетат).

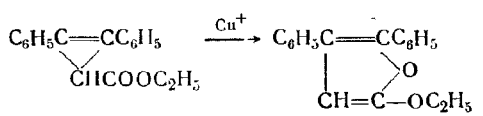
При гидролизе (тем же методом) маточного раствора, содержащего *цис*-изомер эфира, получают *цис*-2-фенилциклопропан-1-карбоновую кислоту с примесью *транс*-кислоты. Ее очищают перекристаллизацией из смеси (1 : 1) бензола и петролейного эфира. Выход *цис*-кислоты с $t_{пл}=104°$ С составляет 2,6 г (6,4% от теоретического, считая на этилдиазоацетат).

### 3. СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,3-ДИФЕНИЛ-2-ЦИКЛОПРОПЕН-1-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(присоединение этоксикарбонилкарбена к дифенилацетилену)



Побочная реакция:



Реактивы

| | |
|---|---|
| Дифенилацетилен (толан) . . . . . | 17,8 г |
| Этилдиазоацетат (диазоуксусный эфир) * . . | 5,7 г |
| Сульфат меди (II), безводный . . . . . | 0,02 г |

* См. примечание на с. 53.

Циклогексан (сухой) . . . . . 10 мл
Гидроксид натрия . . . . . 8 г
Метанол . . . . . 150 мл
Серная кислота (10%-ная)
Азот из баллона

Синтез осуществляют в приборе, изображенном на рис. 3, *а*. К боковому тубусу колбы *4* заранее подбирают газоподводную трубку, которую в начале и в конце опыта вставляют в колбу вместо капельной воронки. В реакционную колбу *4* емкостью 500 мл помещают 17,8 г дифенилацетилена и 0,02 г безводного сульфата меди (II). Воздух из системы через газоподводную трубку вытесняют сухим азотом. Затем трубку заменяют капельной воронкой *1*. Смесь в колбе нагревают при перемешивании до 100° С (температура бани) и из капельной воронки по каплям в течение 15 мин добавляют 5,7 г этилдиазоацетата, затем 10 мл циклогексана. Разложение этилдиазоацетата сопровождается выделением азота, который собирают в газометре и измеряют его объем (см. работу 2). По окончании реакции воронку снова заменяют газоподводной трубкой. Смесь в колбе охлаждают до комнатной температуры в токе азота. Затем в колбу наливают раствор 8 г гидроксида натрия в 150 мл метанола и смесь кипятят при перемешивании в течение 4 ч. Охлажденный раствор продуктов реакции выливают в 1 л холодной воды. Непрореагировавший дифенилацетилен отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Фильтрат вместе с промывными водами помещают в фарфоровую чашку и выпаривают на водяной бане до объема 200 мл. Остаток переливают в коническую колбу, охлаждают льдом и осторожно при перемешивании подкисляют холодной разбавленной серной кислотой. Выделившуюся при этом органическую кислоту отделяют на фильтре Шотта, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивают на воздухе. Получают 4—5 г (30—40% от теоретического) 2,3-дифенил-2-циклопропен-1-карбоновой кислоты, которую далее очищают перекристаллизацией из смеси эфира с петролейным эфиром или из 70%-ного этанола. Чистая кислота имеет $t_{пл}$ = = 220—221° С.

### 4. СИНТЕЗ МЕТИЛОВОГО ЭФИРА 2-БРОМ-4-ПЕНТЕНОВОЙ-1 КИСЛОТЫ

(внедрение карбометоксикарбена в аллильную связь С — Br)

$$N_2CHCOOCH_3 \xrightarrow{CuSO_4} N_2 + :CHCOOCH_3,$$

$$CH_2{=}CHCH_2Br + :CHCOOCH_3 \longrightarrow CH_2{=}CHCH_2CHBrCOOCH_3$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Метилдиазоацетат* | 2,7 г |
| 3-Бром-1-пропен** (бромистый аллил) | 3,6 г |
| Сульфат меди (II), безводный | 0,05 г |

Синтез проводят в приборе, изображенном на рис. 3, *а*. В колбу *4* емкостью 100 мл помещают 26 г 3-бром-1-пропена и 0,05 г безводного сульфата меди (II). Смесь нагревают на водяной бане до слабого кипения бромида и при этой температуре и интенсивном перемешивании добавляют по каплям 2,7 г метилдиазоацетата в 10 г бромпропена. Реакция сопровождается выделением азота. По окончании разложения диазоэфира реакционную смесь охлаждают, декантируют в перегонную колбу, избыток бромпропена отгоняют при атмосферном давлении, остаток подвергают фракционированию в вакууме. Фракция с $t_{кип}=70—72°$ С при 25 мм рт. ст., $n_D^{15}=1{,}4712$ представляет собой практически чистый метиловый эфир 2-бром-4-пентеновой-1-кислоты; вес 1,7 г (40% от теоретического).

### 5. СИНТЕЗ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА ТРИЭТИЛСИЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

(внедрение этоксикарбонилкарбена в связь Si—H)

$$N_2CHCOOC_2H_5 \longrightarrow N_2 + :CHCOOC_2H_5,$$
$$(C_2H_5)_3SiH + :CHCOOC_2H_5 \longrightarrow (C_2H_5)_3SiCH_2COOC_2H_5$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Триэтилсилан | 11 г |
| Этилдиазоацетат*** | 3,6 г |
| Медь активированная | 0,04 г |
| Азот из баллона | |

Синтез проводят в приборе, изображенном на рис. 3, *а*. В трехгорлую колбу *4* емкостью 50 мл помещают 5 г триэтилсилана и 0,04 г активированной меди, нагревают смесь до 90° С в токе азота и при этой температуре и перемешивании добавляют по каплям раствор 3,6 г этилдиазоацетата в 6 г триэтилсилана. По окончании смешения реактивов нагревание и перемешивание продолжают еще 30 мин до прекращения выделения азота, затем смесь охлаждают в токе азота и отфильтровывают от катализатора. Исходный силан отгоняют при атмосферном давлении, остаток перегоняют в вакууме. Получают 4,5 г (70% от теоретического) этилового эфира триэтилсилилуксусной кислоты с $t_{кип}=68—69°$ С при 2 мм рт. ст., $n_D^{20}=1{,}4390$.

---

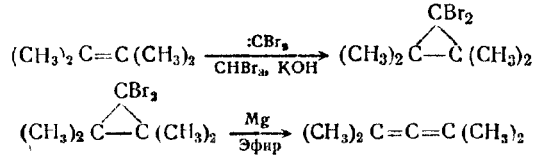
* Получение аналогично этилдиазоацетату, см. примечание на с. 53.

** 3-Бром-1-пропен является лакриматором, поэтому работу с ним следует проводить в вытяжном шкафу.

*** См. примечание на с. 53.

## 6. СИНТЕЗ 3,3-ДИБРОМ-1,1,2,2-ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛОПРОПАНА И ТЕТРАМЕТИЛАЛЛЕНА

(присоединение дибромкарбена к тетраметилэтилену и перегруппировка *гем*-дибромциклопропана в аллен)



Реактивы

| | |
|---|---|
| Тетраметилэтилен | 16,8 г |
| Хлористый метилен | 200 мл |
| Бромоформ | 101,2 г |
| Гидроксид калия | 40 г |
| Три-н.-бутиламин | 0,8 мл |
| Магний (стружка) | 3,6 г |
| Эфир абсолютный | 70 мл |
| Эфир для экстракции | 100 мл |

Синтез проводят в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. В колбу помещают 16,8 г тетраметилэтилена, 80 мл 50%-ного (по весу) водного раствора КОН, 0,8 мл три-н.-бутиламина и 50 мл хлористого метилена. Смесь нагревают до 40—45° С и при очень энергичном перемешивании добавляют по каплям 35 мл бромоформа. По окончании добавления смесь продолжают нагревать и перемешивать еще 4 ч. Затем выливают содержимое колбы в делительную воронку, содержащую 400 мл воды и 100 мл хлористого метилена. Органический слой отделяют, водный дважды экстрагируют хлористым метиленом порциями по 25 мл. Органические слои объединяют, промывают последовательно водой, разбавленной соляной кислотой и снова водой и сушат хлористым кальцием. Растворитель отгоняют при атмосферном давлении, остаток перегоняют в вакууме с воздушным холодильником. Дибромтетраметилциклопропан имеет $t_{кип}$=93—94° С при 22 мм рт. ст., $n_D^{20}$=1,5340, $t_{пл}$=77—78° С. Выход составляет **28 г (54% от теоретического)**.

25,6 г дибромтетраметилциклопропана растворяют в 50 мл абсолютного эфира. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 3,6 г магния и наливают 20 мл абсолютного эфира. К этой смеси из капельной воронки сразу приливают 5 мл эфирного раствора дибромида. Нагревают смесь до начала реакции, которое заметно по помутнению раствора, и затем по каплям прибавляют остальной

ной раствор, поддерживая слабое кипение эфира. По окончании добавления смесь кипятят в течение получаса и оставляют на ночь при комнатной температуре.

На следующий день реакционную смесь разлагают, осторожно добавляя к ней при перемешивании и внешнем охлаждении в ледяной воде рассчитанное количество 5%-ной серной кислоты. Органический слой отделяют, водный дважды экстрагируют эфиром порциями по 25 мл, объединенные эфирные растворы промывают последовательно водой, раствором соды и снова водой и сушат хлористым кальцием. Эфир отгоняют при атмосферном давлении, остаток подвергают фракционированной разгонке из колбы с дефлегматором. Тетраметилаллен имеет $t_{кип}$ = =82—84° С, $d_4^{20}$=0,7006, $n_D^{20}$=1,4004. Выход 3—4 г (30—40% от теоретического).

*РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*


*Общие руководства*

Кирмсе В. Химия карбенов. М., 1966, гл. 1—8, 12.

Пархэм У. Э., Швейцер Э. Э. Галогенциклопропаны из галогенкарбенов. — В кн.: Органические реакции. Сб. 13. М., 1966, с. 66—102.

Нефедов О. М., Дьячснко А. И., Прокофьев А. К. Арины и карбены из элементоорганических соединений. — Усп. хим., 1977, т. 46, № 10, с. 1787—1834.

Костиков Р. Р., Хлебников А. Ф. Карбены в синтезе гетероциклов. — Химия гетероцикл. соед., 1976, № 11, с. 1443—1464.

Мандельштам Т. В. Реакции карбенов с ароматическими соединениями. — В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 1. Л., 1969, с. 151—199.

Манкоша М. Реакции карбоаннионов и галокарбенов в двухфазных системах. — Усп. хим., 1977, т. 46, № 12, с. 2174—2202.

*Синтез дигалоциклопропанов*

Doering W. E., Hoffman A. K. The addition of dichlorocarbene to olefins. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 6162—6165.

Doering W. E., Henderson W. A. The electron-seeking demands of dichlorocarbene in its addition to olefins. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5274—5277.

Makosza M., Fedorynski M. Reactions of organic anions. LXVIII. An improved method of synthesizing dibromocyclopropane derivatives in a catalytic two-phase system. — Roczn. chem., 1976, vol. 50, p. 2223—2226.

*Синтез цис- и транс-2-фенилциклопропан-1-карбоновых кислот*

Burger A., Jost W. J. 2-Phenylcyclopropylamine. — J. Amer. Chem. Soc., 1948, vol. 70, p. 2198—2201.

Гринштейн В. Я., Андерсон М. Я. Синтез 2-фенилциклопропиламина и 2-[1, 2, 3, 4-тетрагидронафтил]-6-циклопропиламина. — Изв. АН ЛатвССР, 1963, № 1, с. 106—110.

*Синтез этилового эфира 2,3-дифенил-2-циклопропен-1-карбоновой кислоты*

Дьяконов И. А., Комендантов М. И. О реакциях алифатических диазосоединений с непредельными соединениями. XXIII. О реакции этилового эфира диазоуксусной кислоты с дифенилацетиленом. — Журн. общ. химии, 1963, т. 33, с. 2448—2456.

*Синтез метилового эфира 2-бром-4-пентеновой-1 кислоты*

Дьяконов И. А., Виноградова Н. Б. О реакциях алифатических диазосоединений с непредельными соединениями. VIII. Взаимодействие диазоуксусного эфира с бромистым аллилом. — Журн. общ. химии, 1951, т. 21, с. 851—860.

*Синтез этилового эфира триэтилсилилуксусной кислоты*

Данилкина Л. П., Милькина В. Н., Дорохова О. В. Исследование реакции органосиланов с карбенами. I. О реакции триэтил- и диэтилвинилсиланов с карбоэтоксикарбеном. — Журн. общ. химии, 1975, т. 45, с. 2014—2017.

*Синтез тетраметилаллена*

Doering W. E., La Flamme P. M. A two-step synthesis of allenes from olefines. — Tetrahedron, 1958, vol. 2, p. 75—79.

# СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА

Ацетилен является одним из важнейших полупродуктов современного промышленного органического синтеза. Возможность получения ацетилена из угля (через карбид кальция) и из нефти (окислительным пиролизом метана) обеспечивает ему важную роль и в химической промышленности стран, ориентирующихся на каменноугольное сырье, и в странах с развитой нефтехимической промышленностью. Первым процессом тяжелого органического синтеза с применением ацетилена было осуществленное в начале XX века производство уксусного альдегида (и уксусной кислоты) по методу Кучерова. В 1930-х и начале 1940-х гг. в результате детальных исследований советских (Фаворский, Назаров, Шостаковский), немецких (Реппе) и американских (Ньюланд) химиков был открыт и доведен до промышленного использования ряд интересных реакций ацетилена и его производных. Теперь из ацетилена могут быть получены такие важнейшие мономеры, как дивинил, хлоропрен и изопрен, которые применяются для производства основных видов синтетического каучука, и не менее важные мономеры, образующие некаучукоподобные полимеры с самыми разнообразными свойствами. Из числа последних необходимо упомянуть винилхлорид, простые и сложные виниловые эфиры, акриловую кислоту и ее эфиры, винилэтинилкарбинолы. Получаемые из них полимеры находят широкое и многообразное применение в качестве пластмасс, органического стекла, присадок к смазочным маслам, синтетических клеев и медицинских препаратов. Среди многочисленных реакций ацетилена особенно интересны превращения с участием «ацетилеиового» водорода, связанного с *sp*-гибридизованным углеродным атомом. Эти превращения нашли столь широкое применение, что практическое ознакомление с ними необходимо для всех химиков-органиков.

## РЕАКЦИЯ ФАВОРСКОГО

Реакцией Фаворского называют конденсацию ацетилена или монозамещенных ацетиленовых соединений с кетонами и альдегидами под влиянием щелочных агентов:

$$RCOR' + HC{\equiv}CR'' \xrightarrow[\text{Эфир}]{KOH} R{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}(OH){C{\equiv}CR''}$$

В эту реакцию могут быть введены не только сам ацетилен и его гомологи, но и чрезвычайно реакционноспособные винилацетилен, диацетилен, ацетиленовые спирты, кислоты, амиды кислот и т. д. В качестве карбонильного соединения можно использовать кетоны и альдегиды алифатического, ароматического и гетероциклического рядов, содержащие различные заместители и группировки, которые должны входить в целевой продукт. Природа ацетиленовой компоненты и карбонильного соединения определяет условия проведения реакции. В классическом варианте конденсация ацетилена и карбонильного соединения проводится под действием порошкообразного едкого кали в растворе абсолютного диэтилового эфира.

В 1900 г. А. Е. Фаворский установил, что фенилацетилен в эфирном растворе реагирует с ацетоном в присутствии порошкообразного едкого кали, образуя 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2:

$$(CH_3)_2CO + HC{\equiv}CC_6H_5 \xrightarrow[0°C,\ \text{Эфир}]{KOH} (CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CC_6H_5$$

Эта реакция, распространенная на синтез диметилацетиленилкарбинола, имеет практическое значение в связи с проблемой производства синтетического изопренового каучука:

$$(CH_3)_2CO + HC{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH$$

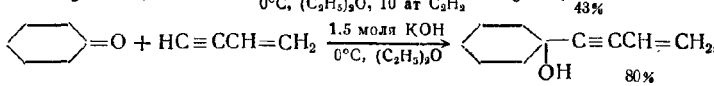
$$\downarrow H_2$$

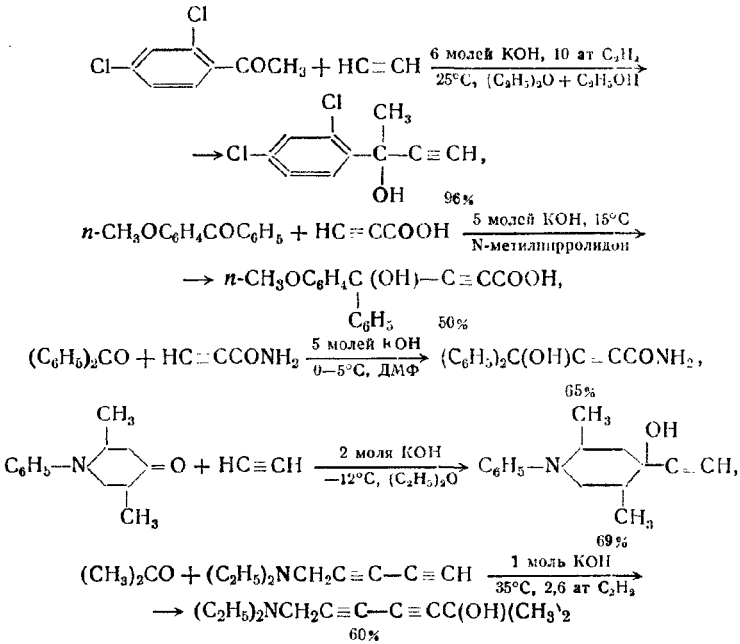
$$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \xleftarrow[-H_2O]{} (CH_3)_2C(OH)CH{=}CH_2$$

По реакции Фаворского могут быть получены алифатические, алициклические, ароматические и гетероциклические ацетиленовые и диацетиленовые спирты и гликоли, ацетиленовые оксикислоты и аминоспирты:

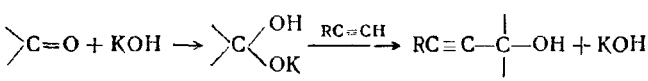
$$(CH_3)_2CO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[0°C,\ (C_2H_5)_2O]{\text{3 моля KOH}} \underset{60-70\%}{(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH},$$

$$CH_3CHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[0°C,\ (C_2H_5)_2O,\ 10\ \text{ат}\ C_2H_2]{\text{1,5 моля KOH}} \underset{43\%}{CH_3CH(OH)C{\equiv}CH},$$

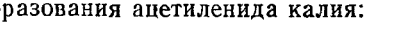




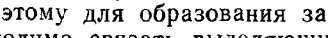
Для объяснения протекания реакции Фаворского было предложено несколько механизмов. Сам А. Е. Фаворский считал, что щелочь дает с кетонами оксиалкоголят, который при взаимодействии с ацетиленом превращается в спирт:



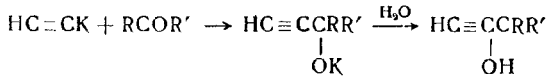
Однако аддукт КОН с карбонильным соединением никогда выделен не был, и свободные ацетиленовые карбинолы в эфирном слое реакционной смеси не содержатся, а, по-видимому, получаются в виде алкоголята. В настоящее время общепринятым является подтвержденный кинетическими данными механизм реакции, согласно которому наиболее медленной стадией является реакция образования ацетиленида калия:



Равновесие в реакции между ацетиленом и едким кали сильно смещено влево, поэтому для образования заметных количеств ацетиленида необходимо связать выделяющуюся при реакции воду большим избытком щелочи:

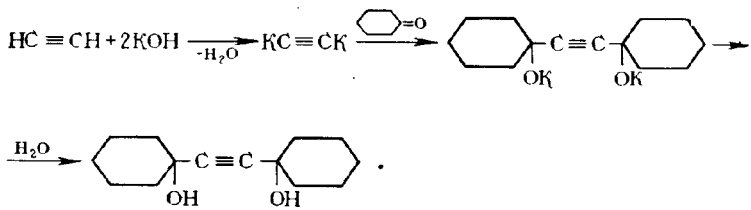


Ацетиленид калия, взаимодействуя с карбонильным соединением, дает алкоголят ацетиленового спирта, гидролиз которого приводит к карбинолу:



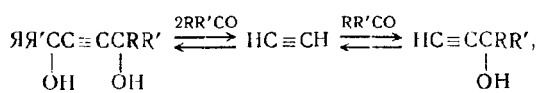
Косвенным доказательством образования ацетиленида калия является значительное увеличение растворимости ацетилена в эфире при прибавлении к нему КОН. В этих условиях с повышением температуры растворимость ацетилена в эфире возрастает, в то время как для температурной зависимости растворимости ацетилена в чистом эфире наблюдается обратная закономерность.

Аналогичный механизм был предложен для образования гликолей:



Исследования, проведенные в связи с поисками оптимальных условий проведения реакции Фаворского путем применения донорных растворителей и каталитических добавок (Тедеши, 1965 г.), показали, однако, что содержащиеся в реакционной смеси комплексы растворителя, ацетилена и щелочи существенно отличаются по структуре и свойствам от ацетиленида.

При этинилировании карбонильных соединений образуется система



положение равновесия в которой зависит от концентрации ацетилена и карбонилсодержащего реагента, поэтому синтез карбинолов на основе самого ацетилена всегда сопровождается побочной реакцией образования гликолей.

Симметрично замещенные гликоли получаются по реакции Фаворского в одну стадию при наличии избытка карбонильного реагента, а при синтезе несимметричных гликолей в первой стадии выделяют карбинол, который конденсируют далее с нуж-

ным кетоном или альдегидом:

$$(CH_3)_2CO + HC{\equiv}CH \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH,$$

$$(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CH + C_2H_5COCH_3 \xrightarrow{KOH} (CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CC(OH)(CH_3)(C_2H_5)$$

90—95%

В зависимости от целевого продукта меняют условия проведения реакции. Для получения карбинола необходим постоянный большой избыток ацетилена, что достигается понижением температуры до (—10—0°С), использованием большого количества растворителя и медленным прибавлением карбонильного соединения. Наиболее легко в реакцию вступают ацетиленовые соединения, тройная связь которых включена в систему сопряжения (винилацетилен, фенилацетилен, ацетиленовые кетоны, ацетиленкарбоновые кислоты и т. д.). Еще большее влияние на протекание реакции оказывает строение карбонильного соединения. Альдегиды, легко подвергающиеся уплотнению под действием щелочей, или совсем не могут быть использованы для синтеза в классических условиях, или требуют очень большого избытка растворителя. В классических условиях не удается ввести в реакцию непредельные альдегиды и кетоны (бензальдегид, коричный, кротоновый альдегиды, метакролеин, окись мезитила и т. д.), а также первые члены ряда предельных альдегидов (уксусный, пропионовый, масляный). Для получения вторичных спиртов реакцию проводят под давлением или используют апротонные растворители (амиды, ацетали, эфиры этилен- и диэтиленгликоля).

Сообщалось, что простейший из альдегидов — формальдегид — реагирует с ацетиленом в условиях реакции Фаворского при проведении ее в среде диметилформамида, хотя выход пропаргилового спирта был очень низким:

$$HCHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[-10°C,\ ДМФ]{HCHO:KOH\ =\ 1:3} HOCH_2{-}C{\equiv}CH$$

6%

Пропаргиловый спирт получают в промышленности каталитической конденсацией ацетилена с формальдегидом при высоком давлении ацетилена (синтез Реппе, см. с. 70).

Приведем примеры синтеза вторичных ацетиленовых спиртов в различных условиях:

$$CH_3CH{=}CHCHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[0°,\ 8\ ат\ C_2H_2]{1\ моль\ KOH,\ эфир} CH_3CH{=}CHCH(OH)C{\equiv}CH,$$

$$CH_3CHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[-10°C]{KOH,\ (CH_3OCH_2)_2} CH_3CH(OH)C{\equiv}CH,$$

51%

$$C_2H_5CHO + HC{=}CH \xrightarrow[-10^\circ C]{\text{KOH}} \begin{cases} \xrightarrow{\text{ДМФ}} C_2H_5CH(OH)C{\equiv}CH \\ \xrightarrow{\text{ТГФ}} C_2H_5CH(OH)C{\equiv}CH, \end{cases}$$

40%

41%

$$C_3H_7CH{=}C(C_2H_5)CHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[-5^\circ C]{\text{KOH, } (C_4H_9OCH_2)_2}$$

$$\longrightarrow C_3H_7CH{=}C(C_2H_5)CH(OH)C{\equiv}CH,$$

71%

$$C_2H_5CHO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[0^\circ C,\ \text{гексаметапол} + \text{эфир}]{\text{1,6 моля KOH}} C_2H_5CH(OH)C{\equiv}CH$$

44%

Наиболее успешно реакция Фаворского применяется для синтеза третичных ацетиленовых спиртов и гликолей. Почти все кетоны, за исключением некоторых стерически затрудненных (пентаметил- и гексаметилацетон), а также легко енолизующихся α,β-непредельных кетонов (например, окись мезитила), можно ввести в реакцию Фаворского. При этом выход спирта снижается (а гликоля возрастает) с увеличением молекулярной массы кетона, поскольку гликоль образуется тем легче, чем выше растворимость алкоголята калия, а последняя повышается с увеличением углеводородных радикалов. Ароматические кетоны реагируют значительно медленнее алициклических и алифатических кетонов. Реакционная способность их в сильной степени зависит от наличия заместителей в кольце, например ди-*п*-толилкетон энергично конденсируется с ацетиленом, хотя бензофенон реагирует очень медленно.

От активности как ацетиленовой, так и карбонильной компоненты зависит количество применяемого конденсирующего средства и растворителя. Конденсация трифторацетона с ацетиленом требует только 0,08 моля КОН на 1 моль кетона, низшие кетоны этинилируются при соотношении 1,5—3 моля КОН на 1 моль кетона, а в реакции малоактивных ароматических кетонов приходится использовать 8—10-кратный избыток щелочи. Универсальным конденсирующим средством является порошкообразный КОН, напротив, NaOH оказывается совершенно непригодным для этой реакции. Иногда используют смесь калиевой и натриевой щелочи (7 : 3) или смесь едкого кали с амидом натрия (15 : 4). По последним данным КОН может быть с успехом заменен порошком натрия; реакция легко протекает в различных растворителях (эфир, толуол, ксилол), выход продуктов составляет 65—85%.

Очень часто при синтезе, особенно вторичных спиртов, к реакционной смеси прибавляют небольшие количества алифатических спиртов, которые, выполняя роль переносчиков ионов калия от щелочи к ацетилену, повышают выход карбинола. До сих пор не существует единого мнения о качестве применяемого КОН, о допустимом количестве воды, содержащейся в нем, и о роли других примесей. Техническая щелочь содержит после ее

измельчения до 17% воды, и большинство исследователей работает с такой щелочью. Ряд методик с использованием иных, чем эфир, растворителей рекомендует получать мелкодисперсную суспензию КОН, расплавляя щелочь под слоем растворителя и перемешивая ее при быстром охлаждении.

Другие рекомендации по обработке конденсирующего средства сводятся к предварительному прокаливанию КОН при 300—400°С в течение некоторого времени перед его измельчением. Специальными исследованиями было показано, что небольшое количество влаги, содержащееся в щелочи, не оказывает значительного влияния на выход продукта.

В классическом варианте при проведении реакции в лабораторных условиях растворителем является диэтиловый эфир. Однако в последнее время был предложен ряд растворителей, в которых растворимость ацетилена значительно выше, чем в эфире (табл. 7). Эффективными оказались циклические эфиры, эфиры этилен- и диэтиленгликоля, ацетали, органические сульфоксиды, ароматические углеводороды и амидные растворители. При использовании ацеталей и эфиров этиленгликоля удалось ввести в реакцию ацетальдегид, пропионовый и кротоновый альдегиды. При этом выход вторичных спиртов — бутин-1-ола-3, пентин-1-ола-3 и гексен-4-ин-1-ола-3 составил соответственно 60, 80 и 20%, а выход третичных спиртов в этих условиях увеличился до 85—90%.

*Таблица 7*

**Растворимость ацетилена в различных растворителях при 25 °С**

| Растворитель | Объем $C_2H_2$ в 1 мл растворителя, мл | Вес $C_2H_2$ в 1 моле растворителя, г |
|---|---|---|
| Гексаметилфосфортриамид (гексаметапол) | 43 | 8,8 |
| Диметилформамид (ДМФ) | 33,5 | 2,5 |
| Диметилсульфоксид | 32 | 3,1 |
| Тетраметиленсульфоксид | 30,7 | 3,0 |
| Диметилацетамид | 24,4 | 2,7 |
| Ацетилпирролидин | 24,2 | 2,9 |
| Метилаль | 22,3 | 2,3 |
| Диметиловый эфир тетраэтиленгликоля | 19,0 | 4,8 |
| Тетрагидрофуран (ТГФ) | 18,5 | 1,7 |
| Ацетонитрил | 14,0 | 0,9 |
| N-Нитрозопирролидин | 11,0 | 1,2 |
| Диоксан | 8,1 | 0,8 |
| Бензол | 5,6 | 0,6 |
| Диэтиловый эфир | 5,5 | 0,7 |

Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) с добавкой бутилового спирта применялись в синтезах третичных карбинолов и гликолей, однако эти растворители не получили широкого распространения вследствие ограниченной раствори-

мости в них ацетилена и слишком медленного протекания реакции. Тетрагидрофуран применяли при конденсации ароматических кетонов, что позволило во много раз сократить время реакции и получить высокий выход продукта:

$$(C_6H_5)_2CO + HC{\equiv}CH \xrightarrow[20°C;\ 10\ мин]{KOH,\ ТГФ} (C_6H_5)_2C(OH)C{\equiv}CH$$
95%

Особенно успешно реакция Фаворского проходит в амидах, которые хорошо растворяют как ацетилен и образующийся ацетиленид, так и алкоголят калия, способствуя быстрому протеканию реакции с хорошим выходом конечного продукта:

$$(C_2H_5)_2CO + HC{\equiv}CCONH_2 \xrightarrow[0-5°C,\ 10\ мин]{5\ молей\ KOH,\ ДМФ} (C_2H_5)_2C(OH)C{\equiv}CCONH_2$$
65%

Но амидные растворители обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение: они дороги, малодоступны и способны сами вступать в реакцию с кетонами:

$$Ar_2CO + RCH_2CONR'_2 \rightleftarrows Ar_2C(OH)\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HCONR'_2$$

Следует указать на возможность конденсации карбонильных соединений с ацетиленом в присутствии КОН при проведении реакции под давлением ацетилена. Синтез под давлением позволяет получать с высоким выходом вторичные ацетиленовые спирты исходя из простейших альдегидов, а многие трудно конденсируемые в классических условиях ароматические кетоны дают спирты с выходами 60—80%. Время синтеза сокращается в 10—15 раз, значительно уменьшается количество растворителя и конденсирующего средства.

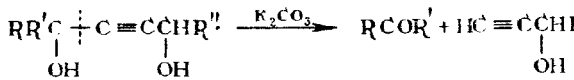
В последнее время появился ряд работ, в которых предлагается реакцию Фаворского проводить под давлением в жидком аммиаке с использованием лишь каталитических добавок щелочей. Система $NH_3+KOH+C_2H_2$ оказалась настолько специфичной, что даже чувствительные к щелочам альдегиды (например, уксусный) дают 40—50%-ный выход ацетиленового карбинола.

Особенностью реакции Фаворского является ее обратимость при повышении температуры. Нагревание ацетиленовых спиртов в щелочных условиях сопровождается разрывом связи между карбинольным С-атомом и углеродом при тройной связи:

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{C}}}}-C{\equiv}CR'' \xrightarrow[\sim 10.\ °C]{KOH\ или\ K_2CO_3} \begin{matrix} R \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}\!\!>CO + HC{\equiv}CR''$$

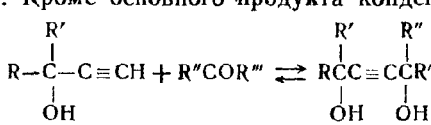
Подобному распаду подвергаются и гликоли ацетиленового ряда, причем в случае вторично-третичных гликолей разрывается

связь со стороны менее гидрогенизированного атома углерода:

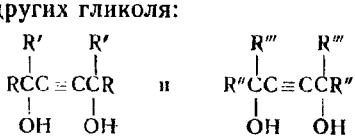


Обратная реакция Фаворского в некоторых случаях может быть использована для синтетических целей. Так, расщеплением соответствующих гликолей был получен пропаргиловый спирт, вторичные ацетиленовые спирты (бутин-1-ол-3, пентин-1-ол-3), труднодоступные по прямой реакции, диацетиленовые и диэтоксиацетиленовые спирты. Закономерности протекания обратной реакции противоположны закономерностям прямой конденсации: легче разлагаются ацетиленовые спирты и гликоли, образованные малоактивными в прямой реакции ацетиленовой и карбонильной компонентами. Нагревание третичных спиртов типа $RR'C(OH)C{\equiv}CH$ с окисью алюминия до 230°С приводит к полному разложению ацетиленового спирта, а соответствующие ацетиленовые спирты, полученные из гексина, $RR'C(OH)C{\equiv}CC_4H_9$, гладко дегидратируются, не претерпевая разложения. Третичные ацетиленовые спирты распадаются легче вторичных, α-ацетиленовые третичные спирты, содержащие заместители большей молекулярной массы, разлагаются уже при нагревании до 150—160°С и перегонке.

С обратимостью реакции Фаворского связано явление диспропорционирования, наблюдаемое при синтезе несимметричных гликолей. Кроме основного продукта конденсации



получаются два других гликоля:



Образование симметричных продуктов является следствием частичного разложения исходного карбинола и образующегося из него гликоля в условиях реакции. Подобным же образом объясняется образование гликолей во время синтеза карбинола при несоблюдении условий проведения реакции (при повышении температуры и слишком длительном контакте ацетиленового спирта со щелочью).

В тех случаях, когда ацетиленовые спирты невозможно получить по реакции Фаворского, применяют другие методы, из которых наибольшее значение имеют модификации реакции

Фаворского с использованием в качестве катализатора ацетиленидов металлов (вместо щелочи), а также реакция Иоцича.

Ацетилен и альдегиды реагируют при повышенном давлении в присутствии ацетиленидов тяжелых металлов с образованием спиртов и гликолей. Эта реакция была впервые проведена Реппе (1937 г.) и осуществлена в промышленном масштабе. Наиболее активным оказался ацетиленид меди:

$$RCHO + HC\equiv CH \xrightarrow[100-200^\circ C;\ 5\ ат\ C_2H_2;\ pH\ 3-7]{Cu_2C_2 \cdot xC_2H_2} RCH(OH)C\equiv CH,$$

$$RCH(OH)C\equiv CH + R'CHO \xrightarrow[p,\ t]{Cu_2C_2 \cdot xC_2H_2} RCH(OH)C\equiv CCH(OH)R'$$

Таким путем получают ацетиленовые спирты и гликоли из муравьиного, уксусного, масляного и кротонового альдегидов. Формальдегид в условиях реакции реагирует настолько легко, что синтез проводят с формалином и реакцию трудно остановить на стадии пропаргилового спирта. Количество получаемых спирта и гликоля зависит от условий реакции (давления, температуры, использования растворителей). Этот процесс является промышленным способом получения пропаргилового спирта и бутиндиола. Альдегиды большей молекулярной массы реагируют медленнее с образованием главным образом вторичных спиртов.

Поскольку работа с ацетиленом под давлением требует специальной аппаратуры (стальные автоклавы, системы подвода ацетилена, надежно защищенную автоклавную), а ацетилениды меди, используемые в качестве катализаторов, очень взрывоопасны, эти методы в лабораторных условиях используются ограниченно. Некоторое применение в лабораторной практике нашла реакция ацетиленида натрия с карбонильными соединениями в жидком аммиаке:

$$RC\equiv CH + Na \xrightarrow{Жидкий\ NH_3,\ Fe(NO_3)_2(OH)} R-C\equiv CNa,$$

$$R-C\equiv CNa + R'COR'' \xrightarrow{Жидкий\ NH_3} RC\equiv CC(OH)R'R''$$

Карбонильная компонента может содержать как альдегидную, так и кетонную группировку. Этим методом пользуются при синтезе вторичных ацетиленовых спиртов из альдегидов (начиная с пропионового) и в случае стерически затрудненных кетонов (пентаметил- и гексаметилацетон), которые не удается ввести в реакцию Фаворского:

$$HC\equiv CNa + C_3H_7CHO \xrightarrow{Жидкий\ NH_3} HC\equiv CCH(OH)C_3H_7, \quad 53\%$$

$$HC\equiv CNa + (CH_3)_3CCOCH(CH_3)_2 \xrightarrow{Жидкий\ NH_3} HC\equiv CC(OH)(CH(CH_3)_2)C(CH_3)_3, \quad 64\%$$

$$C_4H_9C{\equiv}CNa + CH_3COCH_3 \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3} \underset{72\%}{C_4H_9C{\equiv}CC(OH)(CH_3)_2}$$

Гораздо большее значение для препаративной лабораторной работы имеет реакция Иоцича (1902 г.), позволяющая синтезировать как третичные, вторичные, так и первичные ацетиленовые спирты. При взаимодействии с магнийорганическими соединениями монозамещенные ацетилены реагируют кислым активным водородом, образуя смешанные ацетиленилмагнийгалогениды — «комплексы Иоцича»:

$$Mg + C_2H_5Br \longrightarrow Mg(C_2H_5)Br \xrightarrow{RC{\equiv}CH} RC{\equiv}CMgBr + C_2H_6.$$

Скорость реакции и условия получения реактива Иоцича зависят от природы заместителя R. Акцепторы электронов усиливают кислые свойства этинильного остатка и ускоряют реакцию. Сам ацетилен в условиях реакции образует димагнийбромацетиленовое производное. Реакция проводится в диэтиловом или дибутиловом эфире. Чаще всего используется магнийэтилбромид, так как он не вызывает побочных процессов, а образующийся этан не загрязняет конечный продукт, выход которого достаточно высок. Реакция осуществляется в очень мягких условиях, благодаря чему можно получить ацетиленовые спирты из формальдегида, окисей олефинов и непредельных карбонильных соединений:

$$RC{\equiv}CMgBr + CH_2O \longrightarrow RC{\equiv}CCH_2OMgBr \xrightarrow{H_2O} RC{\equiv}CCH_2OH,$$

$$RC{\equiv}CMgBr + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CHR'} \longrightarrow RC{\equiv}CCH_2\underset{R'}{\underset{|}{CH}}OMgBr \xrightarrow{H_2O} RC{\equiv}CCH_2CH(OH)R'$$

По мере увеличения молекулярной массы альдегида скорость реакции падает, что в значительной мере связано с ограниченной растворимостью ацетиленовых магнийорганических соединений в эфире. При использовании газообразного формальдегида реакция идет на холоду и выход карбинола составляет 70—90%. С окисью этилена реакция завершается при слабом нагревании. Использование низших алкилацетиленов требует большого избытка растворителя и низкой температуры, чтобы обеспечить достаточную концентрацию ацетиленовой компоненты; реакция с гексином и высшими гомологами ацетилена проходит при комнатной температуре, но для завершения ее необходимо нагревание.

Недостатком синтеза Иоцича является трудоемкость, продолжительность и малая пригодность для получения ацетиленовых спиртов в больших масштабах.

## СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

Алкилирование ацетилена в жидком аммиаке—один из важнейших методов синтеза его гомологов. Реакция основана на способности натрия, растворенного в жидком аммиаке, легко замещать свободный ацетиленовый водород:

$$HC\equiv CH \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3,\ Na} HC\equiv CNa + {}^1/_2H_2,$$

$$HC\equiv CNa + RX \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3} HC\equiv CR + NaX$$

В некоторых случаях для ускорения реакции используют каталитическое образование на первой стадии реакции амида натрия в присутствии основного нитрата железа (III):

$$Na + NH_3 \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3,\ Fe(NO_3)_2(OH)} NaNH_2 + {}^1/_2H_2,$$

$$HC\equiv CH + NaNH_2 \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3} HC\equiv CNa + NH_3$$

Алкилирование ацетиленида натрия может производиться как алифатическими, так и ароматическими галогенопроизводными, либо диалкилсульфатами:

$$HC\equiv CNa + \text{н.-}C_4H_9Br \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3} \underset{50-80\%}{\text{н.-}C_4H_9C\equiv CH},$$

$$HC\equiv CNa + (C_3H_7)_2SO_4 \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3} \underset{90\%}{C_3H_7C\equiv CH}$$

Использование галогенопроизводных ограничено тем, что вторичные и третичные, а также α-разветвленные первичные галогениды под действием амида натрия отщепляют галоидоводород, превращаясь в олефиновые углеводороды:

$$\begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ CHHal \\ \diagup \\ RCH_2 \end{matrix} \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3,\ NaNH_2} \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ CH \\ \| \\ RCH \end{matrix}$$

Реакционная способность алкилгалогенидов понижается с увеличением углеродной цепи и повышается при переходе от хлора к брому и иоду. Так, $C_2H_5Cl$ реагирует лишь при комнатной температуре, бромистый этил медленно реагирует при —40° С, а иодистый этил уже при —60° С быстро образует бутин-1:

$$HC\equiv CNa \begin{cases} \xrightarrow[\text{Медленно}]{C_2H_5Cl\ 20^\circ C} HC\equiv CC_2H_5 \\ \xrightarrow[\text{Медленно}]{C_2H_5Br,\ -40^\circ C} \underset{70\%}{HC\equiv CC_2H_5} \\ \xrightarrow[\text{Быстро}]{C_2H_5I,\ -60^\circ C} \underset{80\%}{HC\equiv CC_2H_5} \end{cases}$$

н-Бромистый бутил при комнатной температуре за 3 ч алкилирует ацетиленид натрия на 60—70%, а применение бромис-

того октила требует нагревания реакционной смеси до 150—180°С. В таких случаях к приготовленному в растворе жидкого аммиака ацетилениду натрия прибавляют галоидный алкил, аммиак постепенно испаряется и после этого повышают температуру:

$$HC{\equiv}CNa + C_8H_{17}I \xrightarrow{180^\circ C} \underset{70-80\%}{C_8H_{17}C{\equiv}CH} + NaI$$

Алкилирование самого ацетилена сопровождается образованием диалкилацетиленов, причем иногда их количество достигает 30%. Дизамещенный алкин может быть результатом равновесной реакции диспропорционирования

$$2HC{\equiv}CNa \rightleftarrows NaC{\equiv}CNa + HC{\equiv}CH$$

с последующим алкилированием

$$NaC{\equiv}CNa + 2RHal \longrightarrow RC{\equiv}CR + 2NaHal$$

Более вероятны, однако, последовательные стадии алкилирования:

$$HC{\equiv}CNa \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3,\ RHal} HC{\equiv}CR \xrightarrow{NaNH_2} NaC{\equiv}CR \xrightarrow{R'Hal} RC{\equiv}CR'$$

Если целевым продуктом является диалкилацетилен, реакцию можно проводить без выделения монозамещенного углеводорода, последовательно прибавляя к ацетилениду натрия галоидный алкил, затем снова амид натрия и алкилирующий реагент:

$$HC{\equiv}CNa + C_2H_5Br \xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3} HC{\equiv}CC_2H_5 \longrightarrow$$
$$\xrightarrow{\text{Жидкий } NH_3,\ Na} NaC{\equiv}CC_2H_5 \xrightarrow{(CH_3)_2SO_4} \underset{65\%}{CH_3C{\equiv}CC_2H_5}$$

Метод двухкратного алкилирования ацетилена дает хорошие результаты лишь при использовании галоидных алкилов небольшой молекулярной массы, так как растворимость в жидком аммиаке натрийалкинов уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в алкильном радикале.

Наряду с основной реакцией алкилирования ацетиленидов натрия в условиях этой реакции возможны различные побочные процессы, например образование дизамещенных алкинов (в случае самого ацетилена). При использовании разветвленных галоидных алкилов, как уже упоминалось, может иметь место отщепление галоидоводорода под действием амида натрия с образованием олефина. Проведение реакции алкилирования тяжелыми галоидными алкилами требует повышенной температуры, что иногда приводит к изомеризации образующегося алкина-1. Возможны также частичное восстановление (особенно замещенных ацетиленов) и частичный гидролиз ацетиленидов при наличии следов влаги в исходных реагентах:

$$RHal \xrightarrow{H_2O} ROH \xrightarrow{HC{\equiv}CNa} RONa \xrightarrow{R'Hal} ROR'$$

Последнее обстоятельство может очень сильно снижать выход углеводорода.

Важным достоинством описанного метода получения ацетиленов является возможность синтеза углеводородов со строго фиксированным положением тройной связи, свободных от примеси изомеров.

## ТЕХНИКА РАБОТЫ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ БАЛЛОНАМИ

Ацетилен хранят и перевозят в стальных цилиндрических баллонах, окрашенных в белый цвет, с красной надписью «АЦЕТИЛЕН». На нижнюю часть баллона насажен квадратный башмак, который придает ему устойчивость в вертикальном положении, в верхней части имеется горловина с ввинченным запирающим вентилем. В отличие от других баллонов запирающий вентиль ацетиленового баллона не имеет резьбы, открывается торцовым ключом, а вентиль тонкой регулировки (редуктор) прикрепляется к баллону специальным накидным хомутом. В верхней части баллона высечена марка завода-изготовителя, тип баллона, его номер, вес, дата изготовления и срок следующего испытания на прочность. Ацетиленовый баллон испытывается один раз в 3 года. Сжатый ацетилен легко взрывается, поэтому, чтобы уменьшить опасность взрыва, баллон заполняют пористой массой (пемзой, активированным углем, инфузорной землей). Пористый наполнитель пропитан ацетоном, в котором растворяется ацетилен при заполнении баллона. Максимальное давление ацетилена в баллоне 20—25 ат, спускать его разрешается до остаточного давления 1—1,5 ат. При хранении баллон должен находиться в вертикальном положении в специальной стойке или прочно закрепляться металлическим хомутом у стены. Ацетиленовый баллон устанавливается на расстоянии 5—10 м от рабочего места, подвод газа осуществляется либо через толстостенный вакуумный шланг, либо по жесткой системе из стальных трубок. Употребление медных или бронзовых деталей (прокладок, трубок, мешалок, обтюраторов) при работе с ацетиленом запрещено, так как могут образоваться взрывчатые ацетилениды меди.

Тонкая регулировка отбора газа из баллона осуществляется с помощью игольчатого или мембранного вентиля-редуктора (рис. 4). Манометр *1* при открытом запирающем вентиле показывает давление в баллоне. Манометр *2*, отделенный от пространства, сообщающегося с баллоном, конусом *3*, показывает давление отбираемого газа. При закрытом положении редуктора ключ *5* полностью вывернут вращением против часовой стрелки. Конус, соединенный с мембраной *4*, отделяет сообщающееся с манометром пространство от содержимого баллона. Для отбора газа из баллона ключ *5* вращают по часовой стрелке,

при этом мембрана с конусом отжимается и газ заполняет пространство между мембраной и вентилем *6*. По достижении нужного давления на манометре *2* для подачи газа в рабочую установку открывают вентиль *6*. Изменение скорости подачи ацетилена осуществляется плавным вращением ключа. По окончании отбора газа ключ должен быть вывинчен, а баллон закрыт.

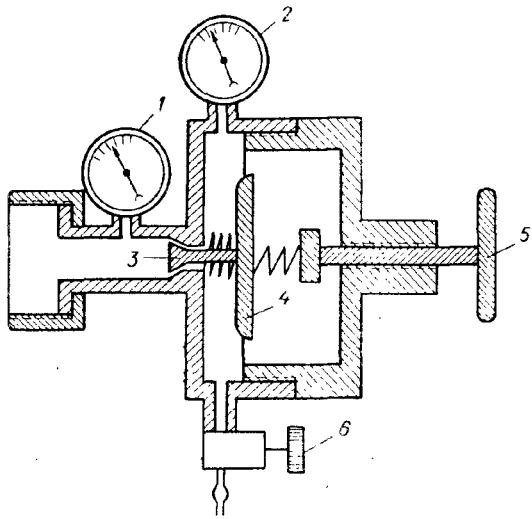



Рис. 4. Схема редуктора (разрез мембранного вентиля).

Работы с ацетиленовым баллоном разрешаются только после проверки правильности установки редуктора лаборантом. Перед началом работы необходимо проверить герметичность прибора по отсутствию пузырьков газа в склянке с серной кислотой, поставленной перед установкой. Работа с ацетиленом проводится в хорошо действующем вытяжном шкафу, в котором не должны находиться включенные электронагревательные приборы с открытым обогревом и газовые горелки. Отвод газа из системы следует направлять непосредственно в канал вытяжного шкафа.

## ЖИДКИЙ АММИАК КАК РАСТВОРИТЕЛЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

$NH_3$, $t_{кип} = -33{,}4°C$

| | 20°C | −33°C |
|---|---|---|
| Плотность, г/см³ | 0,6103 | 0,6820 |
| Вязкость, сП | 0,1411 | 0,2543 |
| Диэлектрическая проницаемость | 17,36 | 23,0 |

Жидкий аммиак широко используется в препаративной органической химии как растворитель. Это объясняется тем, что, будучи основанием, аммиак хорошо растворяет карбоновые кислоты, а также спирты, фенолы и другие вещества, которые образуют с ним водородные связи. Благодаря низкой температуре кипения жидкий аммиак легко удаляется из реакционной среды путем испарения. В жидком аммиаке прекрасно растворяются щелочные (табл. 8) и щелочноземельные металлы, обладающие низким ионизационным потенциалом и высокой энергией сольватации. Природа растворов металлов в жидком аммиаке до сих пор еще не совсем ясна. Принято считать, что в очень разбавленных растворах атом металла диссоциирует на ион и электрон:

$$M \rightleftarrows M^+ + e$$

Растворы металлов в аммиаке неустойчивы и при длительном хранении или в присутствии катализатора разлагаются с образованием амида металла и выделением водорода:

$$M + NH_3 \longrightarrow {}^1/_2H_2 + MNH_2$$

Скорость этой реакции невелика, составляет 0,1% в день, однако катализатором разложения могут служить даже стенки сосуда. Длительные синтезы в среде жидкого аммиака следует

*Таблица 8*

**Растворимость щелочных металлов в жидком аммиаке**

| Металл | $t$, °С | Число г-ат. металла на 1000 г $NH_3$ | Число молей $NH_3$ на 1 г-ат. металла |
|---|---|---|---|
| Li | 0 | 16,31 | 3,60 |
| | —33,2 | 15,66 | 3,75 |
| Na | 0 | 10,00 | 5,87 |
| | —33,5 | 10,93 | 5,37 |
| K | 0 | 12,40 | 4,68 |
| | —33,5 | 12,05 | 4,87 |

проводить в тщательно высушенной аппаратуре. Благодаря высокой теплоте испарения аммиак можно держать во время проведения реакции в открытых сосудах, а при некоторых синтезах не применять наружного охлаждения. Поскольку аммиак растворяет металлы, его используют в качестве растворителя в реакциях металлирования, дегидрирования, дебензилирования простых и сложных эфиров и в многочисленных синтезах с применением ацетиленовых соединений. К ним следует прежде всего отнести синтез углеводородов и спиртов из ацетилена. Алкилирование ацетилена в среде жидкого аммиака широко применяется в органическом синтезе, а подчас является единственным возможным методом получения алкил- и диалкилацетиленовых углеводородов. Этим способом с выходом 50—80% были

синтезированы алкилацетилены $C_3$—$C_{11}$ с концевым положением тройной связи, а также ряд симметричных $\alpha$, $\alpha'$-алкадиинов. Путем двухкратного алкилирования можно получить углеводороды с любым расположением тройной связи.

Дегалогенированием предельных геминальных дигалоидопроизводных и непредельных алкилгалогенидов амидом натрия в среде жидкого аммика при —30÷—40° С был получен ряд ацетиленовых углеводородов. Проведение реакции при низких температурах исключает изомеризацию образовавшегося углеводорода, чего не удается избежать при отщеплении галоидоводорода спиртовой щелочью.

Жидкий аммиак остается незаменимым растворителем при синтезе вторичных ацетиленовых спиртов.

Недостатком синтезов, проводимых в среде жидкого аммиака, является их продолжительность и необходимость соблюдения весьма строгих правил техники безопасности. Аммиак раздражает дыхательные пути, а попадая на открытые кожные поверхности, вызывает сильные ожоги. Работа с жидким аммиаком может проводиться только в хорошо действующем вытяжном шкафу.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

К выполнению практических работ приступают только после ознакомления с инструкцией по технике безопасности при работе с ацетиленовыми баллонами.

### 1. СИНТЕЗ ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕНИЛКАРБИНОЛА

$$HC\equiv CH + KOH \rightleftarrows HC\equiv CK + H_2O,$$

$$CH_3COCH_3 + HC\equiv CK \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv CH,$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv CH + H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv CH + KOH$$

Побочные реакции:

$$HC\equiv CH + 2KOH \rightleftarrows KC\equiv CK + 2H_2O,$$

$$2CH_3COCH_3 + KC\equiv CK \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv C-\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3,$$

$$CH_3-\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv C-\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + 2H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv C-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + 2KOH$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Ацетилен (из баллона) . . . . . | |
| Гидроксид калия в порошке* . . . . . | 60 г |
| Ацетон, сухой, перегнанный на колонке . . . | 20 г |
| Эфир диэтиловый, абсолютный . . . . . | 240мл |
| Эфир диэтиловый для экстракции . . . . . | 60 мл |

Аппаратура для проведения синтеза (рис. 5) состоит из трехгорлой колбы *3* (0,5 л), снабженной мешалкой *4*, обратным холодильником *6*, капельной воронкой *5* и трубкой для подачи ацетилена *2*. Ацетилен из баллона пропускают через

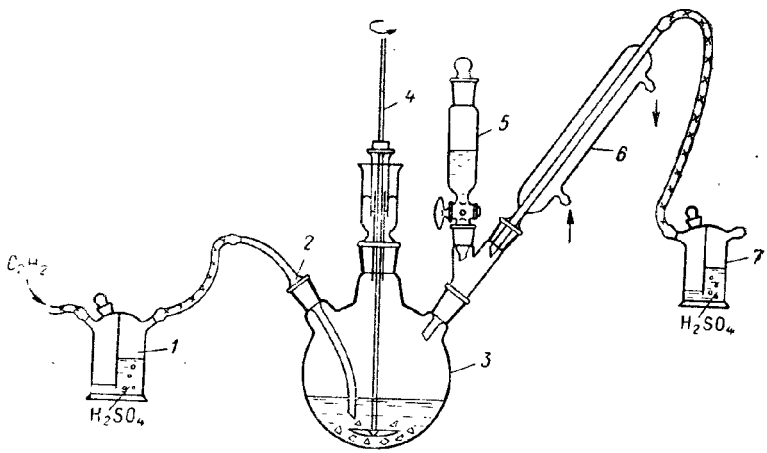



Рис. 5. Прибор для проведения реакции Фаворского.

склянку Тищенко *1* с конц. $H_2SO_4$. Конец обратного холодильника также соединяется со склянкой Тищенко *7* или счетчиком пузырьков, заполненными $H_2SO_4$, что защищает систему от попадания влаги и позволяет следить за поглощением ацетилена. Выводить избыток ацетилена надо непосредственно в вентиляционный канал тяги.

В хорошо охлажденную льдом колбу вносят 60 г щелочи и сразу вливают 200 мл абсолютного эфира. При перемешивании пропускают ток сухого ацетилена до полного насыщения эфирного раствора (количество пузырьков газа в промывных склянках до и после системы должно быть одинаковым). Обычно насыщение достигается через 15—20 мин. Затем при интенсивном перемешивании и непрерывном пропускании ацетилена в

* КОН надо взвешивать быстро и переносить в колбу через воронку и боковой тубус, работать в маске и перчатках.

течение часа через капельную воронку 5 по каплям прибавляют раствор 20 г ацетона в 40 мл абсолютного эфира. При этом происходит значительное разогревание реакционной смеси и энергичное поглощение ацетилена. После прибавления ацетона реакционная смесь перемешивается еще час и может быть оставлена на ночь.

Образовавшийся осадок алкоголята калия и избыток едкого кали разлагают осторожным прибавлением из капельной воронки 50—60 мл воды при одновременном охлаждении колбы льдом. Если полного растворения осадка не произойдет, надо слить эфирный раствор, а к осадку прибавить еще 15—20 мл воды. Затем отделяют эфирный слой, из водного слоя экстрагируют карбинол тремя порциями эфира по 20 мл. Эфирный слой и эфирные вытяжки соединяют, последовательно промывают в делительной воронке 20 мл воды, 20 мл 20%-ной уксусной кислоты, вновь 20 мл воды и сушат в течение 12 ч над прокаленным поташом. После отгонки эфира карбинол перегоняют из колбы с дефлегматором. Выход диметилацетиленилкарбинола с $t_{кип}$ = 102—104°С составляет 15—18 г (50—60% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип}$ = 103°С при 756 мм рт. ст., $n_D^{20}$ = 1,4211.

## 2. СИНТЕЗ МЕТИЛЭТИЛАЦЕТИЛЕНИЛКАРБИНОЛА

$$HC{\equiv}CH + KOH \rightleftarrows HC{\equiv}CK + H_2O,$$

$$CH_3COC_2H_5 + HC{\equiv}CK \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}CH,$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}CH + H_2O \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}CH + KOH$$

Побочные реакции:

$$HC{\equiv}CH + 2KOH \rightleftarrows KC{\equiv}CK + 2H_2O,$$

$$2CH_3COC_2H_5 + KC{\equiv}CK \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3,$$

$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OK}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3 + 2H_2O \longrightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}C{\equiv}C{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3 + 2KOH$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Ацетилен (из баллона) . . . . . | |
| Гидроксид калия в порошке . . . . . | 50,4 г |
| Метилэтилкетон, сухой перегнанный . . . . | 21,6 г |
| Эфир диэтиловый, абсолютный . . . . . | 240 мл |
| Эфир диэтиловый для экстракции . . . . . | 60 мл |

Методика проведения синтеза аналогична описанной выше для диметилацетиленилкарбинола (количества КОН и метилэтилкетона иные). Выход метилэтилацетиленилкарбинола с $t_{кип}$ = 119—121°С составляет 15—18 г (50—60% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип}$ = 119—120°С при 749 мм рт. ст., $n_D^{20}$ = 1,4311.

### 3. СИНТЕЗ ТЕТРАМЕТИЛБУТИНДИОЛА

$$HC{\equiv}CH + 2KOH \rightleftarrows KC{\equiv}CK + 2H_2O,$$

$$2CH_3COCH_3 + KC{\equiv}CK \longrightarrow (CH_3)_2C(OK){-}C{\equiv}C{-}C(OK)(CH_3)_2,$$

$$(CH_3)_2C(OK){-}C{\equiv}C{-}C(OK)(CH_3)_2 + 2H_2O \longrightarrow (CH_3)_2C(OH){-}C{=}C{-}C(OH)(CH_3)_2 + 2KOH$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Ацетилен (из газометра) . . . . . | 5 л |
| Гидроксид калия в порошке . . . . . | 60 г |
| Ацетон, сухой перегнанный . . . . . | 20 г |
| Эфир диэтиловый, абсолютный . . . . . | 240 мл |

Установку для работы собирают, как показано на рис. 5. В трехгорлую колбу *3* емкостью 0,75—1 л, снабженную механической мешалкой *4* с ртутным затвором, холодильником *6*, капельной воронкой *5** и трубкой для ввода ацетилена *2*, загружается 60 г порошка КОН, 150 мл абсолютного диэтилового эфира и 20 г сухого ацетона. При перемешивании и охлаждении водопроводной водой (13—15°С) в реакционную смесь в течение 1,5 ч пропускают 5 л ацетилена (из газометра), очищаемого при прохождении через промывную склянку *1* с конц. $H_2SO_4$. Реакционную смесь оставляют на ночь и затем гидролизуют, прибавляя из капельной воронки *5* 70—80 мл дистиллированной воды. Эфирный слой отделяют в делительной воронке, а водный экстрагируют тремя порциями эфира по 30 мл. Эфирный слой и вытяжки от экстракции водного слоя соединяют, последовательно промывают 20 мл воды, 20 мл 20%-ной

* Капельная воронка на рис. 5 в этом синтезе используется для прибавления воды при разложении осадка.

уксусной кислоты, 20 мл воды и сушат прокаленным поташом. После отгонки эфира тетраметилбутиндиол закристаллизовывается в колбе. Перекристаллизованный из четыреххлористого углерода тетраметилбутиндиол имеет $t_{пл}$ = 94—95°С, выход 17—19 г (70—80% от теоретического). Литературные данные: $t_{пл}$ = 94—95°С.

### 4. СИНТЕЗ БУТИНА-1

$$HC{=}CH + Na \longrightarrow HC{\equiv}CNa + {}^1/_2H_2,$$
$$HC{\equiv}CNa + C_2H_5I \longrightarrow HC{\equiv}C{-}C_2H_5 + NaI$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Ацетилен (из баллона) | |
| Аммиак, жидкий . . . . . | 150 мл |
| Натрий металлический . . . . . | 12,5 г |
| Иодистый этил, ч.д.а. . . . . | 78 г |

Выполнять работу разрешается только после ознакомления с дополнительной инструкцией по технике безопасности при работе с жидким аммиаком и ацетиленовыми баллонами.

Работать в вытяжном шкафу, лицо защитить маской, на руки надеть резиновые перчатки!

Синтез проводится в аппаратуре, изображенной на рис. 6. Литровую трехтубусную колбу *2*, снабженную механической мешалкой *3*, помещают в баню с двойными стенками и охлаждают смесью ацетона и твердой углекислоты до —65 ÷ —70°С. В охлажденную колбу осторожно наливают 150 мл аммиака и в один из боковых тубусов (вместо капельной воронки *1*) вставляют трубку для ввода ацетилена. Пускают в ход мешалку и в течение 20 мин бросают через открытый тубус нарезанный небольшими кусочками металлический натрий, хорошо отжатый от керосина между листами фильтровальной бумаги. Остатки натрия необходимо сразу же ликвидировать, залив бумагу сильной струей воды из крана.

Во время сбрасывания натрия в колбу пропускают с небольшой скоростью высушенный ацетилен. После прибавления всего натрия ток ацетилена значительно увеличивают и пропускают ацетилен до полного исчезновения синего окрашивания (обычно 30—40 мин), при этом поддерживают температуру бани от —60 до —70° С. Пока реакционная смесь обесцвечивается, отвешивают иодистый этил и готовят установку для последующей работы: собирают систему промывных склянок *5—8* и ловушек *9*. Капилляр для ввода ацетилена заменяют на газоотводную трубку *4* для отвода бутина-1, соединенную с пустой предохранительной склянкой Бунзена *5*. Вторая бунзеновская склянка *6* заполнена водным раствором аммиака, третья *7* —

водой, четвертая *8* — 10%-ной серной кислотой. Вторая, третья и четвертая склянки служат для поглощения испаряющегося аммиака. Этилацетилен конденсируется в ловушках *9*, помещенных в сосуды Дьюара*, заполненные смесью ацетона и углекислоты (—30°С).

Собранная система должна быть герметична во избежание потери этилацетилена.

Во второй боковой тубус вставляют капельную воронку, из которой в течение часа прибавляют по каплям иодистый этил.

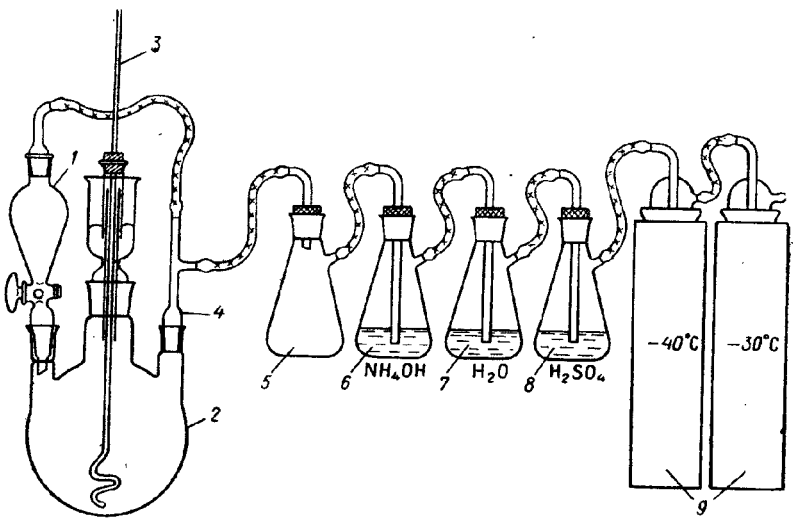



Рис. 6. Установка для синтеза бутина-1.

При этом температура бани постепенно повышается, и при —45÷—42° С начинается медленное испарение аммиака. После прибавления иодистого этила прекращают охлаждение, постепенно опуская баню для частичного испарения аммиака, а когда температура колбы достигнет комнатной, осторожно подставляют баню с теплой водой (20—25°С) для полного удаления аммиака и бутина-1. Испарение аммиака продолжается 1,5—2 ч, одновременно в ловушках конденсируется бутин-1. Собранный в ловушках продукт осторожно переливают во взвешенную ампулу, помещенную в сосуд Дьюара с $t = -80°C$. Ампулу запаивают, взвешивают полученный бутин-1 и рассчитывают его выход. Получают 15—18 г углеводорода (50—60% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип} = 8{,}5°C$.

---

* Работа с сосудами Дьюара должна производиться обязательно в защитной маске.

Разбирают установку. Промывные воды разрешается сливать только в раковины вытяжного шкафа. Осадок из колбы небольшими порциями выбрасывают (в маске) в баню с водой для разложения остатка ацетиленида натрия (при этом происходит сильное вспенивание и разогревание). Стенки колбы и капилляр осторожно споласкивают водой под тягой.

## 5. СИНТЕЗ ГЕКСИНА-1

$$HC{\equiv}CH + Na \longrightarrow HC{\equiv}CNa + {}^1/_2H_2,$$
$$HC{\equiv}CNa + C_4H_9Br \longrightarrow HC{\equiv}C{-}C_4H_9 + NaBr$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Ацетилен (из баллона) | |
| Аммиак, жидкий . . . . . | 1,5 л |
| Аммиак (25%-ный водный раствор). . . . | 150 мл |
| Натрий металлический . . . . . | 25 г |
| Бромистый н.-бутил, ч.д.а . . . . . | 137 г (108 мл) |

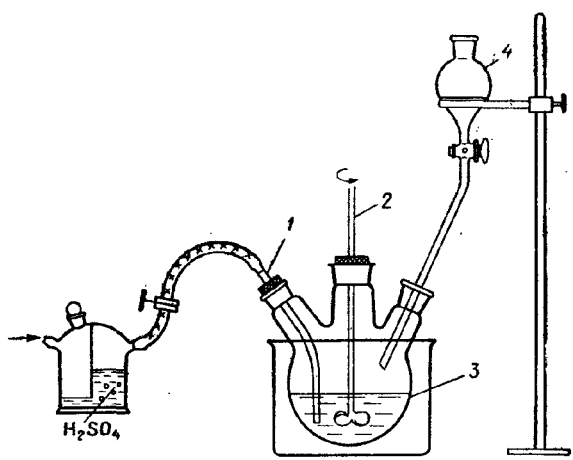



Рис. 7. Прибор для синтеза гексина-1.

Выполнять работу разрешается только после ознакомления с дополнительной инструкцией по технике безопасности при работе с жидким аммиаком и ацетиленовыми баллонами.

Работать под тягой, лицо защитить маской, на руки надеть резиновые перчатки!

Собирают установку, как показано на рис. 7. В трехгорлую колбу *3* емкостью 2—3 л, снабженную механической мешалкой *2* и трубкой для ввода ацетилена *1*, вливают 1 л жидкого аммиака. Вливать аммиак следует осторожно,

через воронку 4, защитив лицо маской, а руки — перчатками, так как в первый момент происходит сильное испарение (возможно и разбрызгивание) аммиака.

В жидкий аммиак при перемешивании пропускается ацетилен, высушенный прохождением через склянку с конц. $H_2SO_4$. Насыщение аммиака ацетиленом продолжается 5 мин. Затем ток ацетилена уменьшают, в полученный раствор через один из боковых тубусов добавляют мелконарезанный (размером с горошину) металлический натрий с такой скоростью, чтобы раствор не окрашивался надолго в синий цвет; если синяя окраска исчезает слишком медленно, надо увеличить ток ацетилена. Обычно 25 г натрия прибавляют в течение получаса. Когда реакционная смесь обесцветится, закрывают ацетиленовый баллон и затем из капельной воронки в течение часа при эффективном перемешивании прибавляют по каплям 108 мл н.-бутилбромида. Для предотвращения сильного вспенивания после прибавления приблизительно половины бромистого бутила в колбу следует прилить через воронку 0,5 л жидкого аммиака.

После прибавления всего н.-бутилбромида перемешивание продолжают в течение часа. Затем в реакционную смесь вводят из воронки по каплям (во избежание сильного разогревания) 150 мл конц. раствора аммиака (5 мл/мин) и далее в течение получаса 450 мл воды. Реакционную смесь переносят (под тягой) в делительную воронку и образовавшийся углеводородный слой отделяют от водного, промывают последовательно водой, 5%-ной соляной кислотой, снова водой, 10%-ным раствором соды и опять водой, каждый раз по 200 мл. Углеводород высушивают над хлористым кальцием и фракционируют с елочным дефлегматором. Выход гексина с $t_{кип} = 70—72°C$ составляет 55—65 г (70—78% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип} = 70—72°C$ при 760 мм рт. ст., $n_D^2 = 1{,}3990$, $d_4^{20} = 0{,}7195$.

### *РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*

*Общие руководства*

Химия ацетиленовых соединений / Под ред. Г. Г. Вийе. Пер. с англ. М., 1973.

Котляревский И. Л., Шварцберг М. С., Фишер Л. Б. Реакции ацетиленовых соединений. Новосибирск, 1967.

Щелкунов А. В., Васильева Р. Л., Кричевский Л. А. Синтез и взаимные превращения моноазамещенных ацетиленов. Алма-Ата, 1976.

Левина Р. Я., Викторова Е. А. Методы синтеза ацетиленовых углеводородов. — В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений, т. 7. М., 1958, с. 7—132.

*Синтез карбинолов*

Захарова А. И. К характеристике углеводородов $C_nH_{2n-4}$ с соседними двойной и тройной связями. — Уч. зап. Ленингр. ун-та, 1936, т. 2, № 11, сер. хим. наук, вып. 2, с. 162—195.

Захарова А. И., Ильина Г. Д. Действие концентрированной соляной кислоты на тетраметилбутиндиол. — Журн. общ. химии, 1954, т. 24, с. 2144—2146.

Назаров И. Н., Бахмутская С. С. Гидратация 2,5-диметил-1,5-гексадиен-3-ина. — Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1947, № 2, с. 205—212.

Гефтер Е. А. Методы получения химических реактивов. М., 1969, т. 18, с. 80.

*Бутин-1*

Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М., 1963, с. 374.

Aston J. G., Mastrangelo S. V. R., Moesson G. W. The thermodinamics of 1-butyne from calorimetric and spectroscopic data.—J. Amer. Chem. Soc., 1950, vol. 72, p. 5287—5291.

*Гексин-1*

Синтезы органических препаратов. Сб. 4. Пер. с англ. М., 1953, с. 111.

Vaughn T. H. Hennion G. F., Vogt R. R. e. a. The preparation and alkylation of metal acetylides in liquid ammonia. — J. Org. Chem., 1937, vol. 2, p. 1—22.

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ

Алюмогидрид лития $LiAlH_4$ — комплексный гидрид лития и алюминия — нашел исключительно широкое применение в органическом синтезе в качестве универсального восстановителя полярных групп. Достоинства его следующие: 1) он легко может быть получен в лабораторных условиях; 2) содержит высокий процент активного водорода; 3) способен реагировать с органическими соединениями в мягких условиях, давая при этом продукты восстановления с высоким выходом.

Алюмогидрид лития был открыт в 1947 г. Финхольтом, Бондом и Шлезингером. В этом же году Найстром и Браун сообщили о множестве примеров восстановления органических соединений алюмогидридом лития с высокими выходами конечных продуктов. Этот реактив сразу получил признание химиков-органиков. В настоящее время трудно найти область органической химии, где бы он не использовался.

Помимо алюмогидрида лития, в органической химии применяются также комплексные гидриды других металлов, например борогидриды натрия и лития $NaBH_4$, $LiBH_4$, алюмогидриды кальция и магния $Ca(AlH_4)_2$, $Mg(AlH_4)_2$. Как восстановители, эти соединения имеют свои достоинства, но ни один из них не может сравниться с алюмогидридом лития в универсальности действия.

Комплексные гидриды металлов до недавнего времени использовались главным образом в лабораторной практике. С тех пор как была решена проблема получения их в промышленном масштабе, комплексные гидриды нашли применение и в химической технологии в качестве ракетного топлива, присадок к дизельным топливам, для отбеливания бумаги, восстановления кубовых красителей и т. п.

## ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

В табл. 9 приведен перечень соединений, которые могут быть восстановлены с помощью алюмогидрида лития. В обычных условиях алюмогидридом лития не восстанавливаются простые эфиры, ацетали, кетали, олефины и ацетилены, арилсульфоны и органические перекиси (реакция идет очень медленно или совсем не идет). Следует, впрочем, отметить, что при изменении условий опыта реакционная способность перечисленных соединений может возрасти.

К числу недостатков алюмогидрида литня как восстановителя нужно отнести его относительно малую селективность, невозможность работать с ним в присутствии соединений, содержащих активный водород, и малую активность в отношении соединнений, нерастворимых в эфире.

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Восстановление альдегидов и кетонов осуществляется в соответствии с уравнением

$$LiAlH_4 + 4R_2C{=}O \longrightarrow LiAl(OCHR_2)_4 \xrightarrow{H_2O} 4R_2CHOH,$$

т. е. на восстановление 1 моля карбонильного соединения требуется всего 0,25 моля реагента. Из альдегидов получаются первичные, а из кетонов — вторичные спирты. С помощью алюмогидрида лития могут быть восстановлены альдегиды и кетоны как жирного, так и ароматического ряда. Выходы продуктов восстановления обычно бывают почти количественными.

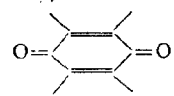
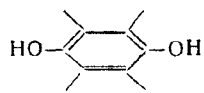
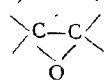
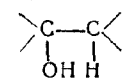
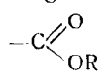
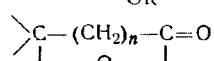
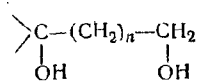
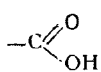
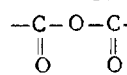
В некоторых случаях реакцию не удается довести до конца из-за образования труднорастворимого комплекса реагента с исходным соединением или с продуктом реакции. В этом случае течению реакции восстановления помогает длительное нагревание смеси реагирующих веществ или применение более высококипящего растворителя. Так, циклопентанон превращается в циклопентанол при использовании обычной методики с выходом 60%; если реакционную смесь кипятить в течение часа, то выход увеличивается до 80%. При восстановлении в кипящем тетрагидрофуране циклопентанол образуется с выходом, близким к теоретическому.

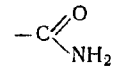
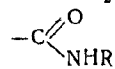
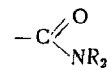
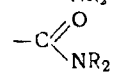
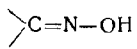
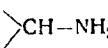
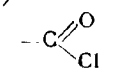
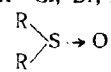
При наличии в соединении одновременно карбонильной группы и галогена в первую очередь с алюмогидридом взаимодействует группа C=O, что позволяет избирательно восстанавливать ее, не затрагивая галогена. Например, из гексахлорацетона с выходом 97% образуется гексахлоризопропиловый спирт.

Восстановление β- и γ-аминоальдегидов и кетонов представляет собой удобный метод получения аминоспиртов. Альтернативный метод восстановления по Меервейну — Пондорфу — Верлею дает значительно более низкие выходы.

*Таблица 9*

**Соединения, восстанавливаемые алюмогидридом лития**

| Тип соединения | Восстанавливаемая функциональная группа | Теоретический расход $LiAlH_4$ в молях | Продукт реакции | Образующаяся функциональная группа |
|---|---|---|---|---|
| Альдегиды | | 0,25 | Первичные спирты | $-CH_2OH$ |
| Кетоны | | 0,25 | Вторичные спирты | |
| Хиноны |  | 0,5 | Гидрохиноны |  |
| α-Окиси |  | 0,25 | Спирты |  |
| Сложные эфиры |  | 0,5 | Первичные спирты | $-CH_2OH$ |
| Лактоны |  | 0,5 | Гликоли |  |
| Карбоновые кислоты |  | 0,75 | Первичные спирты | $-CH_2OH$ |
| Ангидриды |  | 1 | Первичные спирты | $-CH_2OH$ |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Амиды |  | 1 | Первичные амины | $-CH_2NH_2$ |
| |  | 0,75 | Вторичные амины | $-CH_2NHR$ |
| |  | 0,5 | Третичные амины | $-CH_2NR_2$ |
| |  | 0,25 | Альдегиды | |
| Нитрилы | $-C\equiv N$ | 0,5 | Первичные амины | $-CH_2NH_2$ |
| | $-C\equiv N$ | 0,25 | Имины (альдегиды) | $-CH=NH$ |
| Нитросоединения | $Alk-NO_2$ | 1,5 | Амины | $Alk-NH_2$ |
| | $Ar-NO_2$ | 1 | Азосоединения | $Ar-N=N-Ar$ |
| С-Нитрозосоединения | $Alk-NO$ | 1 | Первичные амины | $Alk-NH_2$ |
| | $Ar-NO$ | 0,5 | Азосоединения | $Ar-N=N-Ar$ |
| Оксимы |  | 0,75 | Амины |  |
| Хлорангидриды кислот |  | 0,5 | Первичные спирты | $-CH_2OH$ |
| Галогенопроизводные углеводородом | $Alk-X$ ($X=Cl$, Br, I) | 0,25 | Углеводороды | $Alk-H$ |
| Сульфоокиси |  | 0,5 | Тиоэфиры | $R-S-R$ |
| Дисульфиды | $R-S-S-R$ | 0,5 | Меркаптаны | $R-SH$ |
| Хлорангидриды сульфокислот | $RSO_2Cl$ | 0,5 | Меркаптаны | $R-SH$ |
| Эфиры сульфокислот | $RSO_2OAlk$ | 0,25 | Углеводороды | $Alk-H$ |
| | $RSO_2OAr$ | 0,25 | Фенолы | $Ar-OH$ |

Наличие объемных заместителей рядом с карбонильной группой не мешает течению реакции, в то время как для каталитического восстановления это является серьезным препятствием.

Восстановление циклических кетонов осуществляется с высокой степенью стереоселективности. Так, при действии на 2-, 3- или 4-алкил-1-циклогексанон алюмогидридом лития преимущественно (на 60—90%) образуется наиболее устойчивый геометрический изомер соответствующего спирта (*транс*-изомер 2- и 4-алкилциклогексанола и *цис*-изомер 3-алкилциклогексанола). При восстановлении кетогруппы сложных полициклическнх систем стереоселективность реакции зависит от пространственной доступности кетогруппы: действие алюмогидрида лития на стерически незатрудненные кетоны приводит к образованию преимущественно спиртов с экваториальной гидроксильной группой, а из стерически затрудненных кетонов в этой реакции образуются главным образом спирты с аксиальным положением гидроксила.

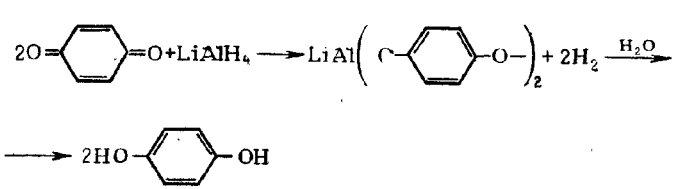
Двойная связь в ненасыщенных альдегидах и кетонах, как правило, при действии $LiAlH_4$ не затрагивается. Восстановление двойной связи происходит только в том случае, если карбонильная группа сопряжена со стирильным остатком PhCH=CH—. Коричный альдегид, например, в обычных условиях превращается в гидрокоричный спирт:

$$PhCH{=}CH{-}CH{=}O \xrightarrow[35°C]{LiAlH_4} PhCH_2CH_2CH_2OH$$

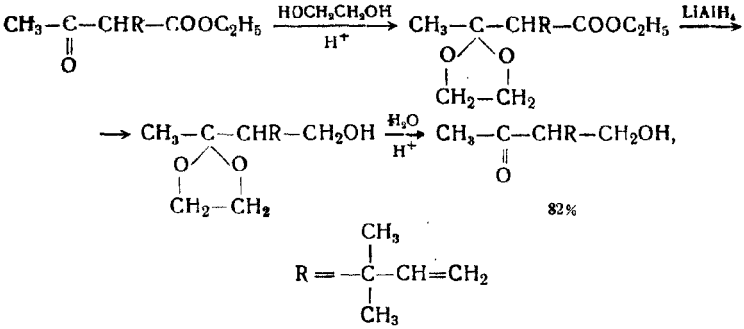
Аномального восстановления α, β-ненасыщенных альдегидов и кетонов можно избежать, если реакцию вести при пониженной температуре (—10°С) и применять «обратный» порядок смешения реагентов, т. е. добавлять восстановитель к карбонильному соединению, а ие наоборот. При таком порядке смешения реагентов в реакционной смеси будет постоянно испытываться недостаток восстановителя и реакция остановится на стадии ненасыщенного спирта:

$$PhCH{=}CH{-}CH{=}O \xrightarrow[-10°C]{LiAlH_4} PhCH{=}CH{-}CH_2OH$$

Хиноны восстанавливаются алюмогидридом лития по схеме 1,6-присоединения, в результате чего получаются гидрохиноны:



Ацетали и кетали алюмогидридом лития не восстанавливаются. Это обстоятельство имеет большое значение в связи с тем, что позволяет производить защиту карбонильной группы при восстановлении полифункциональных соединений. Такая защита была, например, произведена при восстановлении алкенилацетоуксусного эфира:




## ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Монокарбоновые кислоты реагируют с алюмогидридом лития согласно уравнению

$$4RCOOH + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH_2R)_4 + 2LiAlO_2 + 4H_2 \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow 4RCH_2OH$$

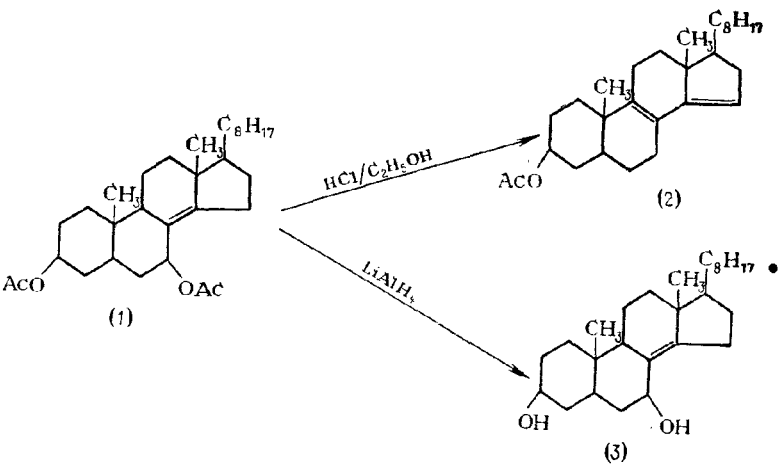
Таким образом, один эквивалент восстановителя расходуется на реакцию с активным водородом и два — на восстановление карбонильной группы. Препятствием для нормального течения реакции восстановления может служить малая растворимость соли карбоновой кислоты в органическом растворителе. Тем не менее восстановление циклопропанкарбоновой кислоты, например, приводит к образованию соответствующего спирта с выходом 95%:

Обычно предпочитают восстановление не самих кислот, а их производных, которое проходит в гомогенной среде в более мягких условиях и не связано с непроизводительной тратой реагента. Из производных кислот чаще всего используют сложные эфиры. Реакция идет по схеме

$$2RCOOR' + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OR')_2(OCH_2R)_2 \xrightarrow{H_2O} \longrightarrow 2RCH_2OH + 2R'OH,$$

т. е. на 1 моль сложного эфира требуется всего 0,5 моля реагента. Легкость восстановления сложноэфирной группы позволяет восстанавливать ее избирательно в присутствии галогена или нитрогрупп в соединении. Выходы продуктов в большинстве случаев высокие.

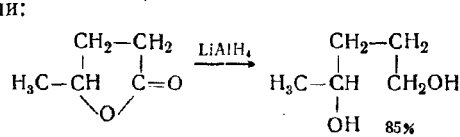
Способность ацетатов спиртов легко расщепляться под действием алюмогидрида лития часто используется для деацетилирования (снятия ацетильной защиты со спиртовой группы) соединений, чувствительных к действию кислот и оснований. Например, диацетат (1) легко превращается под действием кислоты в диен (2), а при щелочном гидролизе образует очень мало диола (3), однако кратковременная обработка (1) алюмогидридом лития в эфире дает почти чистый диол (3) с количественным выходом:




Эфиры дикарбоновых кислот восстанавливаются до гликолей. Так, 2-алкилбутандиолы-1,4 получаются из эфиров соответствующих янтарных кислот с выходами 85—96%, в то время как каталитическое восстановление их под давлением проходит менее, чем на 30%:

$$H_5C_2OOCCHRCH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} HOCH_2CHRCH_2CH_2OH$$

Лактоны при восстановлении алюмогидридом лития также дают гликоли:



Сложные эфиры α,β-непредельных кислот часто восстанавливаются до насыщенных спиртов. Снижение температуры опыта и применение обратного порядка смешения реагентов позволяет и в этих случаях получать ненасыщенный спирт с высоким выходом. Другой способ избежать нежелательного направления реакции состоит в добавлении к реагенту 1 г-экв. этанола. При этом, по-видимому, образуется этоксиалюмогидрид лития, который восстанавливает ненасыщенные эфиры более избирательно:

$$LiAlH_4 + C_2H_5OH \longrightarrow LiAlH_3OC_2H_5 + H_2,$$

$$C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5 \xrightarrow{LiAlH_3OC_2H_5} C_6H_5CH{=}CHCH_2OH$$

Ортоэфиры кислот восстанавливаются только до ацеталей, которые после гидролиза образуют альдегиды:

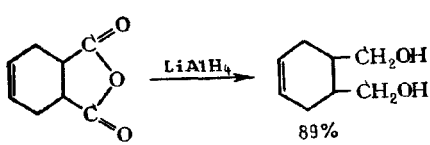
$$R{-}C(OR')_3 \xrightarrow{LiAlH_4} R{-}CH(OR')_2 \xrightarrow{H_2O} RCH{=}O$$

Восстановление ангидридов и галогенангидридов кислот осуществляется в соответствии с уравнениями

$$(RCO)_2O + LiAlH_4 \longrightarrow LiAlO(OCH_2R)_2 \xrightarrow{H_2O} 2RCH_2OH,$$

$$2RCOCl + LiAlH_4 \longrightarrow LiAlCl_2(OCH_2R)_2 \xrightarrow{H_2O} 2RCH_2OH$$

(на 1 моль исходного соединения расходуется соответственно 1 или 0,5 моля реагента). Выходы первичных спиртов при восстановлении хлорангидридов кислот составляют от 60 до 100%. При действии алюмогидридом лития на хлорангидриды α,β-непредельных кислот двойная связь не затрагивается и образуются ненасыщенные спирты. Ангидриды двухосновных кислот в этих условиях образуют гликоли:

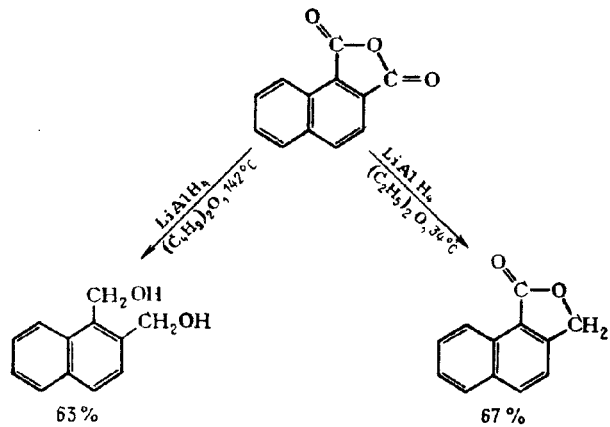



89%

Если восстановление ангидрида дикарбоновой кислоты проводить в более мягких условиях с половиной необходимого количества восстановителя, то можно получить лактон:

45%

Ангидриды более сложного строения восстанавливаются до лактонов даже при действии избытка восстановителя. Только повышение температуры реакции позволяет получить из ангидрида 1,2-нафталиндикарбоновой кислоты соответствующий диол:




63 % 67 %

Здесь уместно упомянуть также о восстановлении алюмогидридом лития двуокиси углерода, которую можно рассматривать как ангидрид угольной кислоты. Эта реакция в зависимости от количества использованного реагента может привести к образованию муравьиной кислоты, формальдегида или метанола:

$$4CO_2 + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH{=}O)_4 \xrightarrow{H_2O} \underset{88\%}{4HCOOH}$$

$$4CO_2 + 2LiAlH_4 \longrightarrow 2LiAl(O_2CH_2)_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{25\%}{4H_2CO}$$

$$4CO_2 + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(OCH_3)_4 + 2LiAlO_2 \xrightarrow{H_2O} \underset{81\%}{4CH_3OH}$$

Восстановление N,N-дизамещенных амидов происходит по уравнению

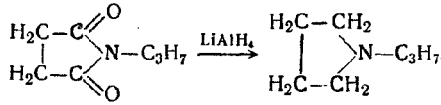
$$2RCONR_2' + LiAlH_4 \longrightarrow 2RCH_2NR_2 + LiAlO_2,$$

при этом на 1 моль амида расходуется 0,5 моля алюмогидрида. Количество алюмогидрида, необходимое для восстановления монозамещенного и незамещенного амида, должно быть увеличено соответственно на 0,25 и 0,5 моля. Это обусловлено расходом гидрида на взаимодействие с подвижным атомом водорода в амидной группе:

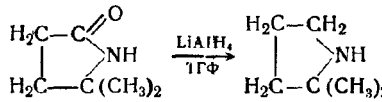
$$2RCONH_2 + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RCON)_2 + 4H_2,$$
$$LiAl(RCON)_2 + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RCH_2N)_2 + LiAlO_2$$

Промежуточно образующийся комплекс амида с реагентом нерастворим в эфире, поэтому восстановление незамещенных и монозамещенных амидов протекает труднее, чем восстановление N,N-дизамещенных амидов.

Восстановление циклических амидов (лактамов) аминокислот и имидов дикарбоновых кислот приводит к образованию циклических аминов, которые раньше не удавалось получить. Эта реакция представляет собой один из важнейших методов синтеза азотсодержащих гетероциклов. Так, восстановление N-изопропилимида янтарной кислоты привело к образованию N-изопропилпирролидина с выходом 66% по реакции



а из лактама γ-метил-γ-аминовалерьяновой кислоты получен 2,2-диметилпирролидин с выходом 79%:



Восстановление амидов протекает в сравнительно жестких условиях: для осуществления последней реакции требуется кипячение реакционной смеси в тетрагидрофуране со 150%-ным избытком алюмогидрида лития.

Нитрилы кислот при действии алюмогидрида лития с хорошими выходами (30—98%) превращаются в первичные амины:

$$2R{-}C{\equiv}N + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RCH_2N)_2 \xrightarrow{H_2O} 2RCH_2NH_2$$

Например, при восстановлении нитрилов бензойной и *о*-толуиловой кислот образуются соответствующие амины:

$$C_6H_5C{\equiv}N \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{72\%}{C_6H_5CH_2NH_2},$$

$$o\text{-}CH_3C_6H_4C{\equiv}N \xrightarrow{LiAlH_4} \underset{88\%}{o\text{-}CH_3C_6H_4CH_2NH_2}$$

Как дизамещенные амиды, так и нитрилы кислот при действии 0,25 моля реагента на 1 моль производного кислоты (обратный порядок смешения реагентов) и при низкой температуре могут испытывать частичное восстановление, в результате после гидролиза образуются альдегиды:

$$4RCONR'_2 + LiAlH_4 \longrightarrow RCH{=}O + HNR'_2,$$

$$4RC{\equiv}N + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RCH{=}N)_4 \xrightarrow{H_2O} 4RCH{=}O$$

Такое течение реакции чаще всего наблюдается при восстановлении амидов, образованных азотистыми гетероциклами или

ароматическими аминами. Формальдегид, например, может быть получен с 95%-ным выходом при действии $LiAlH_4$ на N-метиланилид муравьиной кислоты:

$$HCON(CH_3)C_6H_5 \xrightarrow{LiAlH_4} H_2CO + CH_3NHC_6H_5$$

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ α-ОКИСЕЙ

Напряжение трехчленного кольца α-окисей приводит к тому, что эти соединения, формально аналогичные простым эфирам, тем не менее энергично взаимодействуют с алюмогидридом лития. Действие алюмогидрида сводится к разрыву окисного кольца с образованием спирта. Реакция проходит легко и в большинстве случаев количественно:

$$4R{-}\underset{\diagdown O \diagup}{CH{-}CH}{-}R + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RCH_2CHRO)_4 \xrightarrow{H_2O} 4RCH_2CHROH$$

Расход алюмогидрида составляет 0,25 моля на 1 моль окиси. В несимметричных окисях вида $\underset{\diagdown O \diagup}{R_2C{-}CH_2}$ и $\underset{\diagdown O \diagup}{RHC{-}CH_2}$ разрыв происходит преимущественно со стороны наименее замещенной связи, так что образуются соответственно третичный и вторичный спирты:

$$\underset{\diagdown O \diagup}{PhCH{-}CH_2} + LiAlH_4 \longrightarrow \underset{100\%}{PhCH(OH)CH_3}$$

$$\underset{\diagdown O \diagup}{Ph{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_2} + LiAlH_4 \longrightarrow Ph{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{OH}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3 \quad (75\%)$$

Региоселективность этой реакции выгодно отличает ее от менее избирательного каталитического гидрирования α-окисей.

Следует обратить внимание также на пространственное течение реакции восстановления α-окисей: при восстановлении *цис*-1,2-диметил-1,2-эпоксициклогексана образуется *транс*-1,2-диметилциклогексанол-1, т. е. реакция идет с обращением конфигурации того углеродного атома, к которому присоединяется водород, что является следствием $S_N2$-механизма реакции:

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОТ-, СЕРУ- И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Реакции некоторых азотсодержащих соединений (амидов и нитрилов) были рассмотрены нами выше. Здесь речь пойдет о восстановлении нитро- и нитрозосоединений, а также азотсодержащих производных альдегидов и кетонов.

Нитросоединения алифатического ряда восстанавливаются алюмогидридом лития до первичных аминов:

$$2RNO_2 + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(NR)_2 + 2LiAlO_2 + 6H_2 \xrightarrow{H_2O} 2RNH_2$$

Расход реагента составляет 1,5 моля на 1 моль нитросоединения. Двойная связь, сопряженная с нитрогруппой, в обычных условиях восстанавливается до простой. Интересной особенностью этой реакции является то, что в отличие от сопряженной карбонильной группы нитрогруппа присоединяет водород после того, как прогидрируется двойная связь. Поэтому при осторожном ведении реакции оказывается возможным превращать ненасыщенные нитросоединения в насыщенные, не затрагивая нитрогруппы:

$$PhCH{=}CHNO_2 \xrightarrow[40-60\%]{LiAlH_4} PhCH_2CH_2NO_2$$

Восстановление ароматических нитросоединений останавливается на стадии образования азосоединения:

$$2ArNO_2 + 2LiAlH_4 \longrightarrow ArN{=}NAr + 2LiAlO_2 + 4H_2$$

Расходуется всего 1 моль реагента на 1 моль нитросоединения. Примером реакции этого типа может служить восстановление *п*-бромнитробензола:

$$2BrC_6H_4NO_2 \xrightarrow[88\%]{LiAlH_4} BrC_6H_4N{=}NC_6H_4Br$$

До азосоединений идет также восстановление ароматических нитрозо- и азоксисоединений. С-нитрозосоединения алифатического ряда гладко восстанавливаются в амины:

$$2RNO + 2LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RN_2) + LiAlO_2 + 4H_2 \xrightarrow{H_2O} 2RNH_2$$

N-нитрозосоединения при восстановлении образуют соответствующие гидразины:

$$2R_2NNO + 2LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(R_2NN)_2 + LiAlO_2 + 4H_2 \xrightarrow{H_2O} 2R_2NNH_2$$

В то время как восстановление дизамещенных N-нитрозаминов алифатического ряда всегда приводит к образованию соответствующих диалкилгидразинов, направление реакции восстановления ароматических нитрозаминов зависит от количества алюмогидрида. Так, при прибавлении N-нитрозамина к избытку алюмогидрида образуется дифениламин

$$Ph_2NNO \xrightarrow{LiAlH_4} Ph_2NH \quad (74\%),$$

при смешении эквимолярных количеств реагентов образуется смесь дифенилгидразина (73%) и дифениламина (20%). При обратном порядке смешения реагентов (избыток нитрозамина) выход гидразина составляет 90%.

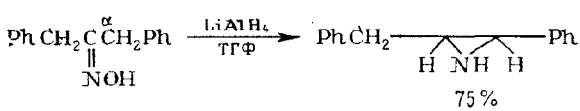
При восстановлении гидразонов альдегидов и кетонов могут получаться замещенные гидразины:

$$4R_2C{=}NNR_2 + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(R_2CHNNR_2)_4 + 2H_2 \xrightarrow{H_2O} 4R_2CHNHNR_2$$

Так, из диметилгидразона формальдегида при действии алюмогидрида лития можно получить триметилгидразин, который трудно синтезировать другими методами. Оксимы альдегидов и кетонов под действием алюмогидрида лития превращаются в первичные амины:

$$2R_2C{=}NOH + 2LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(R_2CHN)_2 + LiAlO_2 + 4H_2 \xrightarrow{H_2O} 2R_2CHNH_2$$

Кетоксимы, имеющие заместитель в α- или β-положении к оксиминогруппе, и альдоксимы с ароматическими заместителями в β-положении к оксиминогруппе реагируют с алюмогидридом лития аномально, превращаясь в азиридины:




Из числа азотсодержащих соединений, восстанавливаемых алюмогидридом лития, можно упомянуть еще азометины RN=CHR, которые при восстановлении дают вторичные амины

$$4RCH{=}NR + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(RCH_2NR)_4 \xrightarrow{H_2O} 4RCH_2NHR$$

и N-окиси третичных аминов. Последние при действии алюмогидрида теряют кислород и превращаются в третичные амины:

$$R_3N{\rightarrow}O \xrightarrow{LiAlH_4} NR_3$$

В области сераорганических соединений с помощью алюмогидрида лития восстанавливают главным образом эфиры сульфокислот. Реакция может пойти по двум направлениям:

$$RSO_2{-}O{-}R' \xrightarrow{LiAlH_4} RSO_2O^- + R'H, \qquad (1)$$

$$RSO_2{-}O{-}R' \xrightarrow{LiAlH_4} RS(O)OH + R'O^- \qquad (2)$$

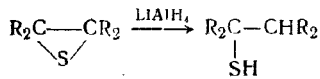
Согласно схеме 1, происходит реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения группы $RSO_3^-$ на гидрид-ион $H^-$. Реакция по схеме 2 проходит аналогично восстановительному расщеплению эфиров карбоновых кислот до спиртов. Алифатические и алициклические эфиры реагируют главным образом по уравне-

нию (1), эфиры фенола — по уравнению (2). Теоретически для восстановления одной сульфогруппы необходимо 0,25 моля $LiAlH_4$, однако в действительности приходится применять большой избыток — до 3 молей алюмогидрида на 1 моль сульфокислоты.

Сульфохлориды восстанавливаются до меркаптанов по схеме:

$$2RSO_2Cl + 3LiAlH_4 \longrightarrow LiAlCl_2(SR)_2 + 2LiAlO_2 + 6H_2 \xrightarrow{H_2O} 2RSH$$

Тииран ведут себя по отношению к алюмогидриду лития подобно α-окисям:



Алифатические и ароматические дисульфиды R—S—S—R легко восстанавливаются с образованием соответствующих меркаптанов по уравнению

$$2RSSR + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(SR)_4 + 2H_2 \xrightarrow{H_2O} 4RSH$$

Сульфоксиды $R_2S\rightarrow O$, и сульфоны $RSO_2R$ при восстановлении алюмогидридом лития образуют соответствующие тиоэфиры.

Меркаптаны AlkSH и тиофенолы ArSH реагируют с алюмогидридом лития за счет своего подвижного атома водорода, образуя соответственно меркаптиды или тиофеноляты, из которых исходное соединение может быть регенерировано путем гидролиза:

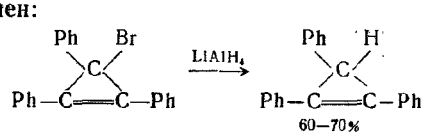
$$4RSH + LiAlH_4 \longrightarrow LiAl(SR)_4 + 4H_2 \xrightarrow{H_2O} 4RSH$$

Восстановлению эти соединения и тиоэфиры RSR′ в обычных условиях не поддаются.

При действии алюмогидрида лития на галогенопроизводные углеводородов происходит замещение галогена водородом:

$$4RX + LiAlH_4 \longrightarrow 4RH + LiAlX_4$$

Таким способом был, например, восстановлен 3-бромтрифенилциклопропен:




Реакцию ведут в высококипящем растворителе.

Экспериментальные данные указывают на то, что не все четыре атома водорода в молекуле алюмогидрида обладают одинаковой активностью по отношению к галогенопроизводным. Взаимодействие первого атома водорода с молекулой RX происходит значительно быстрее, чем взаимодействие последующих, поэтому для завершения реакции рекомендуется применять

большой избыток алюмогидрида лития. Способность легко замещаться на водород падает в ряду I>Br>Cl. Восстановить фторпроизводные не удается, даже если атом фтора находится в реакционноспособном бензильном положении. Различие в подвижности галогена в этой реакции позволяет избирательно замещать один галоген, сохраняя другой в молекуле. Например, при действии алюмогидрида на хлорундекафторциклогексан получается ундекафторциклогексан с выходом 59%:

$$C_6F_{11}Cl \xrightarrow{LiAlH_4} C_6HF_{11}$$

Реакционная способность алкилгалогенидов падает в ряду: первичные>вторичные>третичные. Некоторые третичные галогениды вовсе не удалось ввести в реакцию с алюмогидридом лития. Соседство кратной связи оказывает на подвижность галогена свое обычное влияние: галогены, стоящие при углероде, связанном двойной связью или входящем в ароматическое ядро, по отношению к алюмогидриду практически инертны; галогены, стоящие в аллильном или бензильном положении, замещаются на водород легче, чем галогены в насыщенных галогенопроизводных.

## МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Процесс восстановления алюмогидридом лития можно представить с помощью гипотетического ионизированного гидридного эквивалента $M^+H^-$, где $M^+$ представляет собой катион металл-эквивалента, равный 1/4 LiAl, а $H^-$ — гидрид-ион. При восстановлении полярной функциональной группы, например альдегидной, гидрид-ион атакует электроположительный, а катион — электроотрицательный атом:

$$R\overset{\delta+}{C}H=\overset{\delta-}{O} + M^+H^- \longrightarrow R\underset{\underset{H^{\delta-}}{|}}{C}H=O\cdots\overset{\delta+}{M} \longrightarrow RCH_2OM$$

Восстановление карбонильных соединений происходит по типу реакции бимолекулярного нуклеофильного присоединения $Ad_N$, в которой катион $M^+$ играет роль катализатора. Такой простой схемой удается объяснить большинство реакций восстановления, хотя в действительности процесс является гораздо более сложным. Большое значение в реакциях восстановления имеет растворитель. Реакции с участием алюмогидрида лития легко идут лишь в растворителях, обладающих донорными свойствами, например в эфирах.

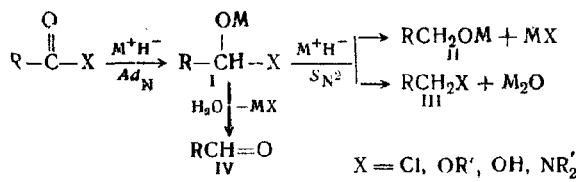
Взаимодействие алюмогидрида лития с альдегидами и кетонами происходит в четыре стадии, причем образуется тетраалкоксипроизводное $LiAl(OCHR_2)_4$. В настоящее время считают, что это соединение образуется в результате диспропорциониро-

вания первичного продукта реакции — алкоксиалюмогидрида лития — по уравнению

$$R_2CO + LiAlH_4^- \longrightarrow LiAlH_3(OCHR_2),$$
$$4LiAlH_3(OCHR_2) \longrightarrow 3LiAlH_4 + LiAl(OCHR_2)_4.$$

Получившийся при этом алюмогидрид восстанавливает новую порцию карбонильного соединения и является, таким образом, единственным восстановителем в ходе всей реакции.

Восстановление карбоновых кислот и их производных осуществляется в две стадии, первой из которых является присоединение $Ad_N$, приводящее к образованию алкоголята I:




Если эта стадия является медленной, тогда далее следует бимолекулярное нуклеофильное замещение $S_N2$ в алкоголяте группы X гидрид-ионом при участии второго гидридного эквивалента, причем образуется алкоголят II. Из амидов кислот в результате гидрогенолиза связи C—O образуются амины III ($X=NR_2$). Если скорость реакции $Ad_N$ значительно превышает скорость реакции $S_N2$, в реакционной смеси накапливается алкоголят I, гидролиз которого приводит к альдегиду IV. Это условие выполняется при восстановлении амидов кислот в тех случаях, когда нуклеофильность атома азота понижена, например, за счет сопряжения с ароматическим ядром.

Восстановление галогенопроизводных углеводородов, α-окисей и эфиров сульфокислот идет по пути простого $S_N2$-процесса, где роль нуклеофильного агента играет ион $H^-$. Взаимодействие между $LiAlH_4$ и галогенопроизводными имеет, однако, некоторые особенности. Источником гидрид-иона в этой реакции является гидрид лития, образующийся при диссоциации комплекса:

$$LiAlH_4 \rightleftarrows LiH + AlH_3,$$
$$LiH + RX \longrightarrow RH + LiX$$

После того как прореагирует один гидридный эквивалент, реакция прекращается. Последующее взаимодействие проходит чрезвычайно медленно и неколичественно. С самим гидридом лития реакция, однако, не идет, так как он практически нерастворим в реакционной среде и не может образовать гидрид-ионы, необходимые для гидрогенолиза. При добавлении каталитических количеств $LiAlH_4$ реакция с гидридом лития протекает количе-

ственно и с большой скоростью, так как выделяющийся гидрид алюминия постепенно переводит весь гидрид лития в растворимое состояние:

$$LiH + AlH_3 \longrightarrow LiAlH_4.$$

## ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

**Приготовление и анализ растворов алюмогидрида лития.** Если в распоряжении экспериментатора имеется готовый твердый препарат алюмогидрида лития, то раствор его можно приготовить следующим образом. Куски алюмогидрида размельчают в специальной камере в атмосфере азота или аргона, причем рекомендуется использовать деревянный молоток, а алюмогидрид обернуть куском фольги. Для измельчения небольших количеств препарата можно пользоваться фарфоровой ступкой. При этом, однако, следует иметь в виду, что слишком энергичное растирание вещества может привести к его воспламенению. Измельченный препарат помещают в колбу и заливают безводным растворителем (эфиром), предварительно освобожденным от перекисей (при наличии перекисей возможно воспламенение смеси). Раствор готовят слабым кипячением и перемешиванием смеси в течение нескольких часов в атмосфере инертного газа. Если после этого в растворе остается объемистый осадок, его можно отфильтровать, продавливая раствор током инертного газа через стеклянный фильтр. Осадок на фильтре необходимо разложить добавлением влажного диоксана или смеси его со спиртом (во избежание самовоспламенения). В ряде случаев можно, не добиваясь получения прозрачного раствора, сразу после смешения порошкообразного алюмогидрида лития с растворителем начинать добавление восстанавливаемого вещества со скоростью, обеспечивающей слабое кипение раствора. Однако при таком проведении опыта становится невозможным анализ раствора на содержание в нем $LiAlH_4$ и, следовательно, точное дозирование восстановителя.

Иногда приходится готовить алюмогидрид лития в лаборатории непосредственно перед употреблением. В этом случае раствор $LiAlH_4$ получают взаимодействием гидрида лития с хлористым, или лучше бромистым, алюминием в среде абсолютного эфира. Обычно безводный галоидный алюминий в твердом виде или в виде раствора в эфире добавляют порциями при перемешивании к охлаждаемой суспензии гидрида лития в том же растворителе. Реакция идет по уравнению

$$4LiH + AlX_3 \longrightarrow LiAlH_4 + 3LiX$$

и сопровождается большим выделением тепла. При использовании хлористого алюминия может наблюдаться некоторый индукционный период, во время которого реакция не начинается, несмотря на добавление значительного количества реагента.

Это обстоятельство может привести к нежелательным последствиям, поскольку накопление в реакционной среде большого количества хлористого алюминия по окончании индукционного периода вызовет слишком бурное течение реакции. Для сокращения индукционного периода и для более равномерного течения реакции бывает полезно добавить в реакционную смесь небольшое количество готового алюмогидрида лития. Роль алюмогидрида лития как инициатора процесса состоит, по-видимому, в восстановлении хлористого алюминия по уравнению

$$3LiAlH_4 + AlCl_3 \longrightarrow 4AlH_3 + 3LiCl, \qquad (3)$$

вслед за которым происходит гладкое взаимодействие гидридов:

$$AlH_3 + LiH \longrightarrow LiAlH_4 \qquad (4)$$

Не исключено, впрочем, что действие «затравки» сводится к удалению следов влаги из раствора и предупреждению образования защитной пленки LiOH на поверхности гидрида лития. При использовании в качестве исходного соединения бромистого алюминия индукционного периода обычно не бывает и затравки алюмогидрида не требуется.

Синтез алюмогидрида проходит в две стадии: сначала образуется гидрид алюминия

$$3LiH + AlX_3 \longrightarrow 3LiX + AlH_3,$$

который затем взаимодействует с гидридом лития по уравнению (4). При избытке хлористого алюминия возможно расходование образовавшегося алюмогидрида по уравнению (3); чтобы этого не произошло, обычно берут небольшой избыток гидрида лития.

Полученный раствор $LiAlH_4$ отфильтровывают через стеклянную вату для удаления осадков непрореагировавшего гидрида лития и образовавшегося при реакции хлористого лития. Эту операцию следует проводить по возможности быстро. Желательно не допускать контакта раствора с влагой воздуха, чтобы не вызвать гидролиз реактива. Бромистый литий, в отличие от хлористого, в эфире растворим, и его присутствие не мешает течению реакции восстановления, что значительно упрощает дело. При использовании $AlBr_3$ для синтеза алюмогидрида раствор продуктов реакции просто сливают с осадка избыточного гидрида лития декантацией. Выход препарата составляет 85—90%.

Далее определяют концентрацию $LiAlH_4$ в полученном растворе одним из описанных ниже способов, и раствор готов к употреблению. В случае необходимости можно выделить из него твердый алюмогидрид, упаривая раствор в вакууме. $LiAlH_4$ выпадает при этом в виде белого или чуть сероватого порошка.

Твердый алюмогидрид лития хранят в банках с притертыми пробками, залитыми парафином. При работе с сухим алюмогидридом существует опасность пожара, так как он чрезвычайно чувствителен к действию влаги и растиранию. Раствор алюмогидрида лития тоже нужно хранить при полном исключении контакта его с воздухом. При длительном хранении раствор несколько мутнеет и активность его падает. Перед употреблением такого раствора его нужно профильтровать и заново определить активность реагента.

В некоторых случаях для проведения реакции восстановления готовят раствор алюмогидрида лития не в эфире, а в другом, более высококипящем растворителе. В табл. 10 приведе-

*Таблица 10*

**Растворимость $LiAlH_4$ в органических растворителях и их температура кипения**

| Растворитель | Растворимость при 25 °С, г/100 г растворителя | $t_{кип}$ растворителя, °С |
|---|---|---|
| Диэтиловый эфир | 35—40 | 34,5 |
| Тетрагидрофуран | 13 | 64—65 |
| Дибутиловый эфир | 2 | 142 |
| Диоксан-1,4 | 0,1 | 101,4 |
| Моноглим (1,2-диметоксиэтан) | 7 | 85 |
| Диэтилкарбитол (β, β′-диэтоксиэтиловый эфир) | 4 | 188 |

ны растворимость $LiAlH_4$ и температуры кипения растворителей, что может помочь в выборе среды для проведения той или иной реакции. Вещества, содержащие подвижный атом водорода (спирты, амины, органические кислоты и т. д.), в качестве растворителей использованы быть не могут, так как энергично взаимодействуют с алюмогидридом лития по уравнению

$$LiAlH_4 + 4HX \longrightarrow 4H_2 + LiX + AlX_3,$$

где X=RCOO, PhO, RO, RS, RC≡C, $R_2N$ и т. д. Так же реагирует с алюмогидридом и вода, поэтому применяемые растворители перед опытом должны быть тщательно высушены.

Взаимодействие алюмогидрида лития с водой может быть использовано для определения концентрации полученного раствора реактива. Взаимодействие осуществляется по уравнению

$$LiAlH_4 + 4H_2O \longrightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4H_2,$$

а при избытке реактива

$$LiAlH_4 + 2H_2O \longrightarrow LiAlO_2 + 4H_2$$

Анализ основан на измерении объема водорода, выделившегося при разложении точно отмеренного объема раствора. Объем газа измеряют в приборе, подобном тому, который ис-

пользуется для определения подвижного водорода по Церевитинову. Если объем газа поддерживать постоянным, то можно измерить количество выделившегося при гидролизе водорода по изменению давления в системе.

Более быстрый и точный метод анализа заключается в прибавлении стандартного раствора иода в бензоле к эфирному раствору алюмогидрида лития и обратном титровании непрореагировавшего иода тиосульфатом. При этом важно, чтобы избыток иода был не меньше 3 молей на 1 моль алюмогидрида. В этих условиях 1 моль алюмогидрида лития поглощает точно 2 моля иода по уравнению

$$LiAlH_4 + 2I_2 \longrightarrow LiI + AlI_3 + 2H_2$$

Иодометрический метод оказывается точным для 0,1—1 М растворов, в то время как газометрический точен только для 0,5—1 М.

**Условия проведения реакции.** Восстановление органических соединений алюмогидридом лития проводят в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой с ртутным затвором, капельной воронкой и обратным холодильником, закрытыми хлоркальциевыми трубками. При работе с большими количествами реагента нужно присоединить к концу обратного холодильника шланг и отводить водород, образующийся при реакции (восстановление нитро-, нитрозо- и сульфоксидных групп) или при гидролизе избытка реактива, в безопасное в пожарном отношении место (на улицу или в канал вытяжной вентиляции).

Обычно процедура состоит в добавлении раствора восстанавливаемого вещества к раствору или суспензии алюмогидрида лития в подходящем растворителе. При восстановлении веществ, плохо растворимых в эфире, их помещают в гильзу экстрактора (аппарат Сокслета), который присоединяют к прибору между колбой и обратным холодильником. В этом случае конденсирующийся в холодильнике эфир постепенно вымывает восстанавливаемое вещество в раствор реагента.

В некоторых случаях оказывается необходимым применять обратный порядок смешения реагентов. Для проведения соответствующего опыта в колбу помещают раствор восстанавливаемого вещества и через капельную воронку при перемешивании и охлаждении реакционной смеси постепенно вводят точно рассчитанное количество алюмогидрида лития с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала заданного предела.

При проведении опытов по восстановлению алюмогидрид часто берут в избытке от рассчитанного количества. Для разложения большого избытка реагента рекомендуется использовать этилацетат, который немедленно реагирует с алюмогидридом, давая при этом этиловый спирт, который обычно не мешает дальнейшему выделению продуктов реакции. Если абсолютное

количество избыточного алюмогидрида невелико, разложение можно осуществить добавлением влажного эфира или просто воды. Однако при этом надо помнить, что даже при медленном добавлении воды может произойти сильное вспенивание реакционной смеси.

При разложении водой алкоголятов, образовавшихся в результате реакции, отделению продукта реакции часто мешает объемный осадок гидроокисей. Иногда этот осадок растворяют в разбавленной серной кислоте. В некоторых случаях более удобным оказывается добавление разбавленной щелочи для получения гранулированного осадка гидроокисей, который можно отфильтровать и промыть эфиром.

Следует иметь в виду, что некоторые продукты реакции, например многоатомные спирты, полученные из эфиров многоосновных кислот, хуже растворимы в эфире и других растворителях, используемых для экстракции, чем в воде. В этом случае выделить продукт реакции можно либо длительной непрерывной экстракцией в перколяторе, либо превращением в сложный эфир, который затем вновь можно превратить в исходный спирт в безводной среде с помощью реакции переэтерификации.

## МОДИФИКАЦИИ МЕТОДА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДРУГИХ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

Существует несколько способов, позволяющих увеличить избирательность алюмогидрида лития в реакциях восстановления или усилить его действие. Один из них основан на применении смеси алюмогидрида лития с хлористым алюминием. В зависимости от соотношения компонентов смеси образуются восстановительные системы несколько различного действия. Следует отметить, что эти смешанные гидриды способны вызвать гидрогенолиз тетрагидрофурана до н.-бутанола, так что в данном случае в качестве растворителя можно использовать только эфир. Система $LiAlH_4$—$AlCl_3$ имеет две важные области применения. Одна из них состоит в стереоспецифическом восстановлении кетонов путем эпимеризации полученной смеси спиртов в более стабильный стереоизомер. Так, при восстановлении 4-трет.-бутилциклогексанона-1 смешанным гидридом состава 1 моль $LiAlH_4$ на 4 моля $AlCl_3$ 4-*транс*-трет.-бутилциклогексанол-1 образуется с выходом 99%, в то время как при использовании одного алюмогидрида образуется до 20% *цис*-изомера. Другая важная особенность этой системы заключается в том, что карбонильные соединения и спирты при действии $LiAlH_4$+ +$AlCl_3$ претерпевают гидрогенолиз с образованием углеводородов, что при использовании одного алюмогидрида лития наблюдалось сравнительно редко. Особенно легко с этой системой

реагируют ароматические кетоны, например производные ацетофенона и бензофенона:

$$BrC_6H_4COC_6H_5 \xrightarrow{LiAlH_4 + AlCl_3} \underset{91\%}{BrC_6H_4CH_2C_6H_5}$$

Интересной особенностью этого реагента является также его способность восстанавливать ацетали и кетали до простых эфиров:

$$C_6H_5CH(OCH_3)_2 \xrightarrow{LiAlH_4 + AlCl_3} \underset{88\%}{C_6H_5CH_2OCH_3}$$

Смешанный гидрид состава 1 : 1 превосходит алюмогидрид лития как реагент для восстановления нитрилов в амины. В отличие от $LiAlH_4$ смешанный реагент не замещает галоген на водород и не восстанавливает нитрогруппы, поэтому с большим успехом может быть использован для избирательного восстановления, например:

$$O_2NC_6H_4CH{=}O \xrightarrow{LiAlH_4 + AlCl_3} \underset{75\%}{O_2NC_6H_4CH_2OH}$$

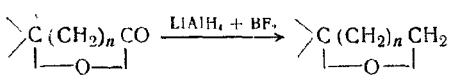
$$BrCH_2CH_2COCl \xrightarrow{LiAlH_4 + AlCl_3} \underset{77\%}{CH_2BrCH_2CH_2OH}$$

(в последнем случае при отсутствии хлористого алюминия выход падает до 44%).

Добавка к алюмогидриду лития эфирата трехфтористого бора приводит к образованию нового реагента, обладающего уникальным свойством восстанавливать сложные эфиры до простых эфиров:

$$RCOOR' \xrightarrow{LiAlH_4 + BF_3} RCH_2OR'$$

Лактоны различных типов гладко восстанавливаются этим смешанным гидридом до циклических эфиров с выходами от 55 до 80%:



Весьма ценными свойствами обладает реагент, полученный обработкой алюмогидрида лития трет.-бутиловым спиртом. При этом с гидридом реагируют лишь три молекулы спирта, и образуется новое комплексное соединение состава $LiAlH[OC(CH_3)_3]_3$. Этот комплексный гидрид обладает бо́льшей селективностью, чем алюмогидрид, и позволяет осуществлять более тонкие синтезы. Так, при 0 °С он восстанавливает альдегиды и кетоны до спиртов, но не реагирует со сложными эфирами и нитрилами, что позволяет осуществлять избирательное восстановление карбонильной группы в бифункциональных соединениях. Важнейшей областью применения этого комплексного гидрида является восстановление хлорангидридов кислот в альдегиды по урав-

нению

$$RCOCl + LiAlH[OC(CH_3)_3]_3 \longrightarrow RCH{=}O + LiCl + Al[OC(CH_3)_3]_3$$

Реакцию проводят при температуре —78 °С и обратном порядке смешения реагентов. Выходы альдегидов при восстановлении хлорангидридов алифатических кислот составляют 40—60%, восстановление хлорангидридов ароматических кислот дает альдегиды с выходами 60—80%.

Специфичными восстановителями N,N-диметиламидов и нитрилов до альдегидов являются ди- и триэтоксиалюмогидриды лития, получающиеся при обработке алюмогидрида рассчитанным количеством этилового спирта:

$$LiAlH_4 + 2C_2H_5OH \longrightarrow LiAlH_2(OC_2H_5)_2 + 2H_2,$$
$$LiAlH_4 + 3C_2H_5OH \longrightarrow LiAlH(OC_2H_5)_3 + 3H_2$$

Восстановление осуществляется в соответствии со следующей общей схемой:

$$2RCONR'_2 + LiAlH_2(OC_2H_5)_2 \longrightarrow 2RCH{=}O + LiAl(NR'_2)_2(OC_2H_5)_2$$

$$RC{\equiv}N + LiAlH(OC_2H_5)_3 \longrightarrow LiAl(RCH{=}N)(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{H_2O} RCH{=}O$$

С помощью диэтоксиалюмогидрида лития альдегиды из N,N-диметиламидов образуются с выходом 70—90%, например:

$$CH_3CH_2CH_2CON(CH_3)_2 \xrightarrow{LiAlH_2(OC_2H_5)_2} \underset{90\%}{CH_3CH_2CH_2CHO}$$

Нитрилы алифатических и ароматических кислот восстанавливаются в эфирном растворе при 0 °С; выход альдегидов составляет 70—90%.

Хиральные алкоксиалюмогидриды лития, полученные взаимодействием алюмогидрида лития с оптически активными гликолями, восстанавливают карбонильные соединения, давая при этом спирты с заметным (до 25%) преобладанием одного из двух энантиомеров. Еще более отчетливая стереоселективность достигается при использовании хирального комплекса алюмогидрида лития со вторичным амином:

$$LiAlH_4 + nHNRR' \longrightarrow LiAlH_{4-n}\cdot(NRR')_n + nH_2$$
$$R = CH(C_6H_5)CH_3, \quad R' = CH_2C_6H_4N(CH_3)_2$$

Фенилэтилкетон в этих условиях восстанавливается в 1-фенил-1-пропанол с 52%-ным преобладанием одного энантиомера.

Часто для осуществления более избирательного восстановления применяются комплексные гидриды других металлов. Например, для восстановления альдегидов и кетонов предпочитают пользоваться боргидридами щелочных металлов (лития и натрия), которые не затрагивают других групп, имеющихся в соединении, например сложноэфирных или нитрильных. Боргидрид натрия вследствие большой стабильности и селективности действия оказался во многих отношениях более удобным

восстановителем, чем алюмогидрид лития, однако восстановительная способность его ниже (табл. 11). $NaBH_4$ еще в большей степени, чем $LiAlH_4$, является инертным по отношению к неполярным углерод-углеродным кратным связям. Основная особенность боргидрида натрия заключается в том, что с водой на холоду он реагирует очень медленно и поэтому может использоваться для восстановления в водных и спиртовых растворах. Это обстоятельство имеет большое значение в химии сахаров, которые в эфире нерастворимы и поэтому не могут быть восстановлены алюмогидридом. С горячей водой боргидрид натрия взаимодействует с выделением водорода, на чем основан один из методов анализа его растворов на содержание $NaBH_4$:

*Таблица 11*

**Восстановительная способность $NaBH_4$**

| Восстанавливает | | Не восстанавливает |
|---|---|---|
| Соединение | Продукт реакции | |
| Альдегиды | Первичные спирты | Кислоты |
| Кетоны | Вторичные спирты | Ангидриды |
| Хлорангидриды | Первичные спирты | Сложные эфиры |
| Лактоны | Гликоли | Амиды, имиды, гидразиды |
| Сульфоксиды | Меркаптаны | Нитрилы |
| Алифатические нитросоединения | Амины | Ароматические нитросоединения |
| Гидразоны | Гидразины | Галогенопроизводные |

$$4NaBH_4 + 9H_2O \xrightarrow{H^+} Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 16H_2$$

Другие комплексные гидриды металлов в органическом синтезе пока не нашли широкого применения. Алюмогидрид лития иногда может быть заменен алюмогидридом магния, также хорошо растворимым в эфире и обладающим примерно той же степенью активности. В отличие от $LiAlH_4$ алюмогидрид магния не восстанавливает кратные связи в соединениях типа коричной кислоты. Боргидрид натрия может быть заменен более дешевым боргидридом калия, который по своей активности близок к $NaBH_4$.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО РАСТВОРА АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ

$$4LiH + AlBr_3 = 3LiBr + LiAlH_4$$

Реактивы

Гидрид лития, технический . . . . . 18 г
Бромистый алюминий . . . . . 100 г
Диэтиловый эфир, абсолютный . . . . 300 мл

Перед началом работы необходимо собрать прибор, как показано на рис. 8. Реакционная трехгорлая колба *4* емкостью 0,5 л снабжается мешалкой *3*, обратным шариковым холодильником *5* и капельной воронкой *2*. Все шлифы следует хорошо смазать вазелином, верхний конец обратного холодильника и капельная воронка должны быть защищены хлоркальциевыми трубками *1*.

Получение раствора бромистого алюминия в эфире. 200 мл абсолютного эфира помещают в плоскодонную колбу емкостью 0,5 л, закрывают хлоркальциевой трубкой, хорошо смазав шлиф вазелином, и охлаждают в бане со льдом и солью. Небольшими порциями в колбу с эфиром вносят через широкую воронку 100 г бромистого алюминия, стараясь, чтобы $AlBr_3$ не попадал на шлиф, и встряхивая колбу после каждой добавки. По окончании растворения бромистого алюминия еще раз хорошо смазывают вазелином шлиф хлоркальциевой трубки и оставляют приготовленный раствор в холодной бане.

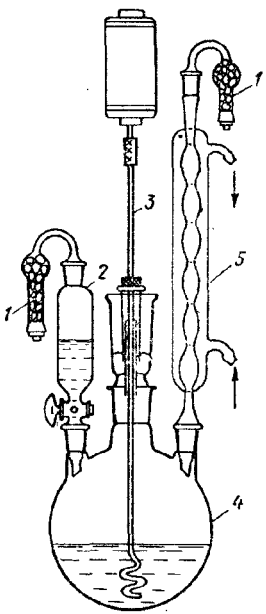


Рис. 8. Прибор для восстановления алюмогидридом лития.

Реакция гидрида лития с бромистым алюминием. Надев на руки резиновые перчатки и защитив лицо маской от попадания кусочков гидрида лития, растирают в чугунной ступке технический гидрид лития и отвешивают 18 г хорошо измельченного и отсеянного через сито порошка. (Эта часть работы проводится в хорошо действующем вытяжном шкафу, ступка и весы устанавливаются на специальном поддоне.)

В реакционную колбу *4* заранее собранной установки вливают 100 мл абсолютного эфира и быстро вносят через боковой тубус порошок гидрида лития. Пускают в ход мешалку *3* и к суспензии гидрида лития в эфире из капельной воронки в течение получаса прибавляют при перемешивании приготовленный заранее раствор бромистого алюминия с такой скоростью, чтобы пары эфира не поднимались выше второго шарика холодильника. Затем кипятят смесь на закрытом колбонагревателе в течение 1,5—2 ч, после чего охлаждают колбу льдом (или оставляют до следующего дня).

Полученный эфирный раствор алюмогидрида, не встряхивая, осторожно сливают с осадка через воронку с тампоном из стеклянной ваты в сухую колбу, измеряют объем полученного рас-

твора и закрывают колбу хлоркальциевой трубкой, смазав шлиф вазелином.

Осадок с воронки и из колбы (смесь бромистого лития с избытком гидрида лития) небольшими порциями переносят под тягой в баню с водным (1 : 1) этиловым спиртом (при хранении на воздухе осадок может воспламениться).

### 2. ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ

$$LiAlH_4 + 2I_2 = LiI + AlI_3 + 2H_2$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Бензольный раствор иода . . . . . | 0,4 н. |
| Раствор тиосульфата натрия . . . . . | 0,2 н. |
| Уксусная кислота, ледяная | |
| Дистиллированная вода | |

В коническую колбу на 100 мл наливают 20 мл 0,4 н. бензольного раствора иода и быстро добавляют к нему точно отмеренный калиброванным шприцем * объем эфирного раствора алюмогидрида лития (1 мл). После непродолжительного встряхивания прибавляют 5—10 мл воды, 4—5 капель уксусной кислоты и оттитровывают избыток иода 0,2 н. раствором тиосульфата до обесцвечивания бензольного слоя. В конце титрования смесь энергично встряхивают. Расчет производят по формуле

$$M = \frac{20N_{I_2} - V_{Na_2S_2O_3} \cdot N_{Na_2S_2O_3}}{4V_{LiAlH_4}},$$

где $M$ — молярность анализируемого эфирного раствора алюмогидрида лития; $V_{LiAlH_4}$ — точный объем эфирного раствора алюмогидрида лития (мл); $V_{Na_2S_2O_3}$ — объем тиосульфата, пошедший на титрование избытка иода, (мл); $N_{Na_2S_2O_3}$ и $N_{I_2}$ — нормальность растворов тиосульфата и иода.**

Определив молярность и измерив объем анализируемого раствора алюмогидрида лития мерным цилиндром, рассчитывают количество и выход полученного алюмогидрида лития.

### 3. ПОЛУЧЕНИЕ НЕСИММ.-ДИАЛКИЛГИДРАЗИНОВ
(восстановление N-нитрозаминов)

$$2RR'NNO + 2LiAlH_4 = LiAl(RR'N{-}N)_2 + 4H_2,$$
$$LiAl(RR'N{-}N)_2 + 2H_2O = 2RR'N{-}NH_2 + LiAlO_2$$

---

* Обратите внимание на номер шприца и узнайте у лаборанта его точный объем (с поправкой).

** Нормальность раствора иода определяют титрованием: 10 мл бензольного раствора иода титруют тиосульфатом в тех же условиях, что при анализе.

Реактивы

| | |
|---|---|
| N-Нитрозамин | 0,2 моля |
| Алюмогидрид лития (эфирный раствор) | 0,2 моля |
| Гидроксид калия (40%-ный водный раствор) | 60 мл |

Восстановление проводят в приборе, изображенном на рис. 8. Отмеряют объем приготовленного раствора алюмогидрида лития, содержащий 0,2 моля $LiAlH_4$, и помещают его в сухую трехгорлую колбу *4* с мешалкой *3*, капельной воронкой *2* и обратным холодильником *5*, защищенными хлоркальциевыми трубками *1*. Эквимолярное количество нитрозамина помещают в капельную воронку и осторожно по каплям в течение 1 ч прибавляют к раствору алюмогидрида так, чтобы эфир умеренно кипел. На этой стадии работы нельзя отходить от установки. Необходимо внимательно следить за течением реакции и в случае необходимости быстро подставить заранее приготовленную баню с ледяной водой. Смывают нитрозамин со стенок капельной воронки 5 мл эфира и приливают его к реакционной смеси. По окончании самопроизвольного кипения реакционной смеси кипятят ее при перемешивании на закрытом нагревателе еще 1 ч. На этой стадии работу можно прервать. На следующий день колбу хорошо охлаждают смесью льда с солью и медленно прибавляют из капельной воронки 60 мл 40%-ного водного раствора едкого кали. Особенно осторожно надо прибавлять первые 3—5 мл щелочи.

*Таблица 12*

**Физические константы несимметричных диалкилгидразинов**

| № | Диалкилгидразин | $t_{кип}$, °С ($P$, мм рт. ст.) | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | Этил-н.-бутилгидразин | 142,6 (758) | 1,4289 | 0,8044 |
| 2 | Этилизобутилгидразин | 131,1 (766) | 1,4224 | 0,7924 |
| 3 | Ди-н.-пропилгидразин | 141—142 (764) | 1,4270 | 0,8008 |
| 4 | Диизопропилгидразин | 133,7—133,8 (767) | 1,4314 | 0,8174 |
| 5 | Ди-н.-бутилгидразин | 77,5— 79,5 (18) | 1,4345 | 0,8082 |
| 6 | Диизобутилгидразин | 55,0— 55,4 (14) | 1,4234 | 0,7873 |

Примечание. Для соединений 1—4 брутто-формула $C_6H_{16}N_2$, молекулярная масса 116,2; для соединений 5,6 брутто-формула $C_8H_{20}N_2$, молекулярная масса 144,3.

Сливают прозрачный эфирный раствор с белого осадка гидроокисей и промывают осадок дважды порциями по 30 мл эфира. Эфирный раствор высушивают твердым КОН, отгоняют эфир на закрытом колбонагревателе и остаток перегоняют из колбы с дефлегматором в вакууме водоструйного насоса. Фракции диалкилгидразинов собирают в интервале 2—3 °С в соответствии с температурами кипения, указанными в табл. 12. Измеряют показатели преломления основной фракции и остат-

ка, сопоставляют их с данными табл. 12 и 13; определяют выход полученного диалкилгидразина.

*Таблица 13*

**Физические константы диалкилнитрозаминов**

| Нитрозамин | $t_{кип}$, °С ($P$, мм рт. ст.) | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|
| Этил-н.-бутилнитрозамин | 103,2 (40) | 1,4437 | 0,9155 |
| Этилизобутилнитрозамин | 104,5—105,5 (40) | 1,4420 | 0,9111 |
| Ди-н.-пропилнитрозамин | 113,2 (40) | 1,4440 | 0,9153 |
| Диизопропилнитрозамин | 46 (т. пл.) | — | — |
| Ди-н.-бутилнитрозамин | 118—118,3 (15) | 1,4478 | 0,8997 |
| Диизобутилнитрозамин | 100,6—101 (11) | 1,4440 | 0,8918 |

### 4. ПОЛУЧЕНИЕ ТРИМЕТИЛГИДРАЗИНА
(восстановление диметилгидразона формальдегида)

$$4\,(CH_3)_2NN{=}CH_2 + LiAlH_4 = LiAl[(CH_3)_2NNCH_3]_4,$$

$$LiAl[(CH_3)_2NNCH_3]_4 + 2H_2O \longrightarrow 4\,(CH_3)_2NNHCH_3 + LiAlO_2 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{8HCl} 4(CH_3)_2NNHCH_3 \cdot HCl + AlCl_3 + LiCl + 2H_2O,$$

$$(CH_3)_2NNHCH_3 \cdot HCl + NaOH \longrightarrow (CH_3)_2NNHCH_3 + NaCl + H_2O$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Алюмогидрид лития, эфирный раствор . . | 0,15 моля |
| N,N-Диметилгидразон формальдегида . | 36 г (0,5 моля) |
| Гидроксид натрия, гранулированный . . . . . | 130 г |
| Соляная кислота, конц. . . . . | 100 мл |
| Лед . . . . . | 200 г |

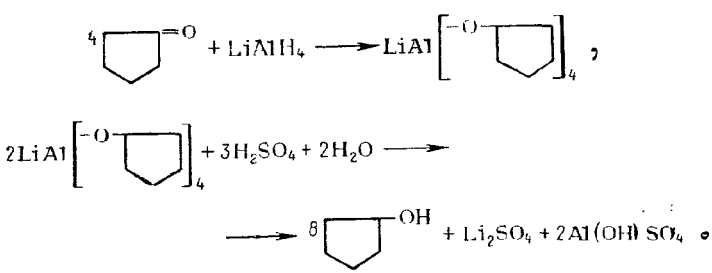
Прибор для работы собирают, как показано на рис. 8.

В сухую трехгорлую колбу емкостью 0,5 л с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают эфирный раствор, содержащий 0,15 моля $LiAlH_4$, и медленно добавляют к нему по каплям 36 г N,N-диметилгидразона формальдегида так, чтобы эфирный раствор умеренно кипел. Прибавление продолжается около полутора часов, после чего реакционную смесь нагревают при перемешивании на закрытом нагревателе до слабого кипения еще 1 ч. Охлаждают до комнатной температуры, после чего реакционную смесь можно оставить на ночь.

Сильно охладив колбу льдом с солью, осторожно добавляют к реакционной смеси 50 мл воды, при этом первые 10—15 мл реагируют очень бурно, и их необходимо вводить по каплям. Затем в фарфоровом стакане емкостью 800 мл готовят смесь из 100 мл конц. HCl и 200 г льда и 50 мл этой разбавленной холодной кислоты из капельной воронки вводят в колбу с реакционной смесью, после чего разбирают прибор и все содержи-

мое колбы в три приема выливают под тягой в стакан с оставшейся соляной кислотой и льдом. Жидкость переносят порциями в фарфоровую чашку емкостью 0,3 л и полностью удаляют (работать под тягой) эфир на водяной бане. Остаток после удаления эфира упаривают на плитке до объема около 150 мл. В колбу с насадкой Вюрца, капельной воронкой и длинным нисходящим холодильником помещают 50 мл воды, 130 г гранулированного гидроксида натрия и к горячему раствору щелочи по каплям прибавляют упаренный солянокислый раствор продуктов реакции. Отгоняют дистиллат, отходящий до 100 °С, и насыщают его при охлаждении твердым гидроксидом натрия. Органический слой отделяют под тягой, высушивают щелочью и перегоняют из колбы с елочным дефлегматором. Собирают фракцию с $t_{кип} = 58{,}5$—$60{,}5$ °С, выход триметилгидразина составляет 17—20 г (50—60% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип} = 60$ °С при 735 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1{,}4039$, $d_4^{20} = 0{,}7736$.

### 5. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТАНОЛА
(восстановление циклопентанона)



Реактивы

| | |
|---|---|
| Алюмогидрид лития, эфирный раствор | 0,15 моля |
| Циклопентанон | 42 г (0,5 моля) |
| Серная кислота, 10%-ная | 200 мл |
| Эфир для экстракции | 60 мл |
| Диэтиловый эфир, абсолютный | 60 мл |

Восстановление проводят в приборе, изображенном на рис. 8.

В сухую трехгорлую колбу емкостью 0,5 л с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают эфирный раствор алюмогидрида, содержащий 0,15 моля $LiAlH_4$. К нему прибавляют по каплям из воронки 0,5 моля (42 г) свежеперегнанного циклопентанона в 60 мл абсолютного эфира с такой скоростью, чтобы эфир умеренно кипел. Реакция начинается сразу, и восстановление проходит гладко. После прибавления кетона реакционная смесь перемешивается еще 1 ч при

комнатной температуре. Затем колбу сильно охлаждают льдом с солью и осторожно прибавляют по каплям 10%-ную серную кислоту (~200 мл) до полного растворения осадка. Отделяют эфирный слой, а из водного карбинол дважды экстрагируют эфиром порциями по 30 мл, и, присоединив вытяжки к эфирному слою, эфирный раствор циклопентанола высушивают прокаленным сульфатом магния. Отгоняют эфир из колбы с дефлегматором и перегоняют полученный циклопентанол, отбирая промежуточную фракцию до температуры 136—138 °С и основную — в интервале 2—3 °С. Взвешивают фракции, остаток от перегонки и определяют их показатели преломления. Выход циклопентанола 30—35 г (75—80% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип}$ = 139—140 °С, $n_D^{20}$ = 1,4531, $d_4^{20}$ = 0,9478.

## *РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*


*Общие руководства*

Мячович В., Михайлович В. Алюмогидрид лития и его применение в органической химии. Пер. с англ. М., 1957.

Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. Пер. с нем. Л., 1971.

*Анализ алюмогидрида лития*

Felkin H. Dosage iodometrique de solutions d'hydrure d'aluminium et de lithium. — Bull. Soc. Chim. Fr., 1951, p. 347—348.

*Восстановление нитрозаминов*

Vogel A. I., Cresswell W. T., Jeffery G. H. e. a. Aliphatic aldoximes, ketoximes and ketoxime O-alkyl ethers, N,N-dialkylhydrazines, aliphatic ketazines, mono- and dialkylaminopropionitriles, alkoxypropionitriles. dialkyl azodiformates and dialkyl carbonates. Bond parachors, bond refraction coefficients. — J. Chem. Soc., 1952, p. 514—549.

Audrieth L. F., Zimmer H. e. a. The synthesis of unsymmetrically disubstituted hydrazines. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 790—792.

*Восстановление диметилгидразона формальдегида*

Class I. B., Aston J. G., Oakwood T. S. Trimethylhydrazine and tetramethylhydrazine. — J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 2937—2939.

*Восстановление циклопентанона*

Roberts J., Sauer Ch. Small-ring compounds. Synthesis of cyclobutanone, cyclobutene and cyclobutane. — J. Amer. Chem. Soc., 1949, vol. 71, p. 3925—3929.

# ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРАЗИНОМ

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Гидразин, $N_2H_4$, ставший многотоннажным техническим продуктом и широко применяемый в производстве пластмасс, гербицидов, фармацевтических препаратов, может использоваться в органическом синтезе не только для получения его многочисленных производных, но и в качестве сильного восстановителя, сравнительно дешевого и доступного.

Своеобразные и во многих отношениях уникальные восстановительные свойства гидразина в конечном счете основаны на соотношении энергий связей N—N и N≡N: простая связь азот—азот из-за взаимного отталкивания соседних *p*-орбиталей является одной из наименее прочных, а перекрывание π-орбиталей в молекуле азота делает ее самой стабильной из двухатомных молекул и тройную связь N≡N очень прочной. В результате энергия образования гидразина оказывается отрицательной, и гидразин обнаруживает склонность к распаду на азот и водород, причем распад под действием катализаторов происходит быстро уже при комнатных температурах. Проводя разложение гидразина в присутствии непредельных органических соединений, можно осуществить их гидрирование в мягких условиях, используя, таким образом, гидразин просто как удобный источник водорода.

Первичным продуктом окисления гидразина может быть весьма неустойчивый и реакционноспособный диимид HN=NH, который тотчас разлагается с образованием азота и является настолько сильным восстановителем, что способен непосредственно (без катализатора) гидрировать неполярные кратные связи. Благодаря этой особенности диимида, восстановительная способность гидразина в присутствии окислителей возрастает, хотя на первый взгляд это может показаться парадоксальным.

Способность к разложению с выделением азота и образованием продуктов восстановления сохраняется и у многих про-

изводных гидразина, так что восстановление некоторых органических соединений можно вести путем превращения в производные гидразина с последующим их разложением. Таким образом, возможные способы использования гидразина как восстановителя достаточно разнообразны. Для последующего более детального рассмотрения целесообразно выделить три главных варианта техники восстановления гидразином, применяемых в органическом синтезе.

1. Восстановление гидразином в присутствии металлических катализаторов.

2. Восстановление гидразином в присутствии окислителей (представляющее собой, по-существу, восстановление промежуточно образующимся диимидом).

3. Восстановление карбонильных соединений путем превращения их в гидразоны и разложения последних (реакция Кижнера—Вольфа).

В обычных условиях проведения реакций (при доступе воздуха) разграничение этих трех вариантов не всегда столь четкое, так как роль окислителя гидразина может играть атмосферный кислород и типичные для диимида продукты восстановления иногда наблюдаются как побочные и при реакциях Кижнера — Вольфа, и при работе с металлическими катализаторами. С другой стороны, возможно, что при некоторых условиях (на поверхности катализатора) диимид может генерироваться путем диспропорционирования двух молекул гидразина, одна из которых и служит окислителем, восстанавливаясь до аммиака.

Вне зависимости от применяемой методики, преимуществом гидразина как восстановителя является возможность работы в водных, спиртовых или аммиачных растворах, вообще — с растворителями и реагентами, содержащими активный водород. Методы восстановления гидразином оказываются, таким образом, полезным дополнением к рассмотренным в предыдущей главе способам восстановления алюмогидридом лития. В отличие от комплексных гидридов, гидразином можно гидрировать неполярные кратные связи и полностью замещать карбонильный кислород водородом, не затрагивая при этом некоторые функциональные группы, реагирующие с другими восстановителями.

При работе с гидразином, однако, необходимо учитывать особенности этого реагента и его свойства. Гидразин — бесцветная дымящаяся на воздухе жидкость с сильным характерным запахом, основные физические константы которой близки к константам воды (табл. 14). Безводный гидразин весьма гигроскопичен и смешивается с водой во всех отношениях, выделяя большое количество тепла и образуя гидраты. При действии сильных окислителей воспламеняется; при контакте горячих паров гидразина с воздухом также возможно воспламенение и взрыв, поэтому нагревание и перегонку гидразина надо про-

водить в токе азота. Гидразин хорошо растворяет многие соли и полярные органические вещества, смешивается с простейшими спиртами и аминами, но нерастворим в углеводородах. Обладая свойствами сильного основания и восстановителя, гидразин поглощает двуокись углерода из воздуха и окисляется кислородом (особенно легко в присутствии ионов переходных металлов). Гидразин и многие его соединения — сильные яды, ингибирующие действие некоторых ферментативных систем. Пары гидразина раздражающе действуют на глаза и слизистые оболочки, а при попадании на кожу могут вызвать экзему. Лицам с чувствительной кожей следует работать с гидразином в резиновых перчатках. Водный раствор гидразина, приблизительно отвечающий эквимолекулярному соотношению компонентов (64% гидразина), выпускается промышленностью под названием «гидразин-гидрат». Будучи более дешевым, чем гидразин, и несколько менее опасным в обращении, гидразин-гидрат широко применяется для синтетических целей, заменяя в большинстве случаев безводный гидразин.

*Таблица 14*

**Физические свойства гидразина и гидразин-гидрата**

| Константы | Гидразин $H_2NNH_2$ | Гидразин-гидрат $H_2NNH_2 \cdot H_2O$ |
|---|---|---|
| Температура кипения, °С | 113,5 (762 мм) | 118,5 (740 мм) |
| Температура плавления, °С | 2 | —51,6 |
| Плотность при 20 °С, г/см³ | 1,0079 | 1,032 |
| Показатель преломления, $n_D^{20}$ | 1,4700 | 1,4317 |
| Диэлектрическая проницаемость при 20 °С | 52,9 | — |

*Таблица 15*

**Показатель преломления водных растворов гидразина**

| Концентрация, % вес. | | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|
| гидразина | гидразин-гидрата | |
| 64 | 100 | 1,4317 |
| 60 | 93,8 | 1,4261 |
| 50 | 78,1 | 1,4116 |
| 40 | 62,5 | 1,3963 |
| 30 | 46,9 | 1,3804 |
| 20 | 31,2 | 1,3647 |
| 10 | 15,6 | 1,3487 |

Концентрацию гидразин-гидрата проще всего контролировать по показателю преломления (табл. 15).

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРАЗИНОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Самопроизвольный распад термодинамически неустойчивого гидразина на элементы при комнатных температурах практически не идет, но ускоряется при нагревании, так что некоторые нитросоединения можно восстановить гидразином до аминов в запаянных трубках или высококипящих растворителях. Однако для препаративных целей гораздо целесообразнее использовать платиновые, палладиевые и никелевые катализаторы гидрирования, вызывающие быстрое разложение гидразина уже при низких температурах.* При этом стехиометрические количества водорода и азота согласно уравнению

$$N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 2H_2$$

образуются лишь с двуокисью платины или палладием на $CaCO_3$ в щелочных растворах. Как правило, кроме водорода и азота получается аммиак, количество которого зависит от природы катализатора и концентрации гидроксильных ионов, достигая максимума в случае разложения гидразина платиновой чернью, свободной от кислорода и $OH^-$:

$$3N_2H_4 \xrightarrow{Pt} 4NH_3 + N_2$$

Присутствие щелочей подавляет нежелательное образование аммиака и стехиометрия разложения гидразина оказывается промежуточной между вышеприведенными крайними случаями. Для разложения никелем Ренея и платиной в присутствии щелочей обычно приводится уравнение

$$3N_2H_4 \xrightarrow[OH^-]{\text{Ni или Pt}} 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2,$$

согласно которому выделяется лишь половина содержащегося в гидразине водорода.

Чаще всего этот вариант восстановления гидразином применяется для получения ароматических и гетероароматических аминов из нитросоединений:

$$ArNO_2 + 6(H) \longrightarrow ArNH_2 + 2H_2O$$

Реакцию проводят с металлическими катализаторами в спиртовых растворах, достигая без специальной аппаратуры таких же хороших (или даже лучших) выходов (до 80—99%), как при прямом каталитическом гидрировании. Сокращая время реакции и уменьшая молярное отношение гидразина к нитросоединению, как правило, удается выделить обычные продукты неполного восстановления ароматических нитросоединений —

* В отдельных случаях употреблялись не катализаторы гидрирования, а добавки с большой поверхностью, на которой происходит разложение гидразина (например, пористые тарелки).

азокси-, азо- и гидразосоединения:

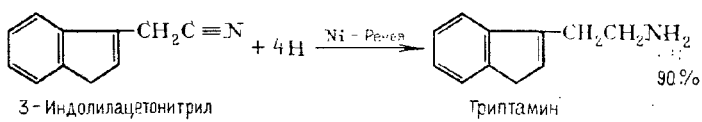
$$ArNO_2 \longrightarrow Ar{-}\overset{\uparrow}{\underset{O}{N}}{=}N{-}Ar \longrightarrow Ar{-}N{=}N{-}Ar \longrightarrow ArNH{-}NHAr \longrightarrow ArNH_2$$

Соединения этих классов, в свою очередь, могут быть подвергнуты дальнейшему гидрированию. В частности, азокрасители легко восстанавливаются до гидразосоединений в присутствии меди

$$-N{=}N- + 2(H) \xrightarrow{Cu} -NH{-}NH-,$$

причем во многих случаях восстановление гидразином является единственным удобным способом получения симметричных гидразинов с разными заместителями. В связи с доступностью алифатических азосоединений, которые получают теперь изомеризацией моноалкилгидразонов, этот способ стал применяться и для синтеза 1,2-диалкилгидразинов. С никелем Ренея выходы составляют около 87% для 1,2-диэтилгидразина, снижаясь по мере увеличения массы и разветвленности алкильных радикалов. Восстановление других функциональных групп в этих условиях изучено значительно хуже и реже применяется для препаративных целей.

Некоторые нитрилы гладко восстанавливаются до аминов:

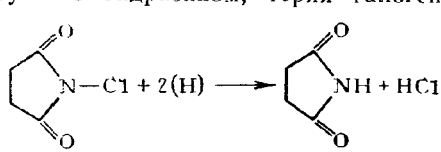



3-Индолилацетонитрил — Триптамин

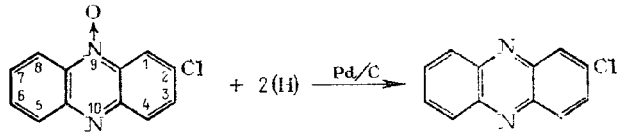
Однако часто имеет место неполное восстановление ароматических нитрилов до шиффовых оснований, осложняющееся образованием азинов.

Нитриты RONO и нитраты $RONO_2$ в условиях каталитического восстановления гидразином превращаются в спирты ROH, а нитрозамины $R_2NNO$ — во вторичные амины $R_2NH$. В качестве побочных реакций, происходящих при действии гидразина, надо отметить также раскрытие некоторых гетероциклов (в частности, пиримидинового), образование гидразонов (например, из оксимов или геминальных дигалогенопроизводных).

При работе с галогенсодержащими соединениями следует иметь в виду, что активный галоген легко замещается гидразином, в результате чего может происходить восстановительное дегалогенирование. Так, хлор- и бромсукцинимиды очень энергично реагируют с гидразином, теряя галоген:



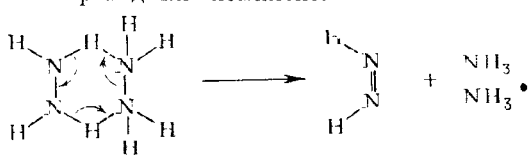
Впрочем, менее активный галоген при восстановлении гидразином сохраняется:




N-Окись 2-хлорфеназина 2-Хлорфеназин

Простейшие ароматические галогензамещенные восстанавливаются, как правило, без дегалогенирования. Исключения наблюдались лишь в нескольких случаях (например, 4-хлор-2-нитроанилин) с катализатором Pd/C. Вообще природа катализатора может оказывать влияние на выход продуктов побочных реакций и неполного восстановления. При работе же с избытком гидразина и полным восстановлением нитрогрупп различия в действии металлов-катализаторов несущественны.

Механизм восстановления органических веществ в условиях каталитического разложения гидразина остается до сих пор невыясненным. Обычно эти процессы рассматриваются как каталитическое гидрирование выделяющимся водородом, но не исключено, что в реакциях, сопровождающихся образованием аммиака, принимает участие и диимид. Действительно, образование аммиака можно представить как диспропорционирование гидразина на поверхности катализатора, идущее через шестицентровый переходный комплекс:




В таком случае гидрирование может осуществляться непосредственно диимидом, как и в реакциях, рассматриваемых в следующем разделе.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРАЗИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ (восстановление диимидом)*

Уже в ранних работах по восстановлению непредельных соединений гидразином было замечено, что выходы продуктов

* Термин «восстановление диимидом» охватывает более широкий круг реакций, так как диимид можно генерировать не только окислением гидразина, но и другими путями. См. обзоры: Hünig S., Müller H. R., Thier W. The chemistry of diimide. — Angew. Chem. Int. Ed., 1965, vol. 4, p. 271—282; Miller C. E. Hydrogenation with Diimide. — J. Chem. Educ., 1965, vol. 42, p. 254—259; Veefkind A. Reducties met diimide. — Chem. Tech. (Amsterdam), 1968, vol. 23, p. 69—72.

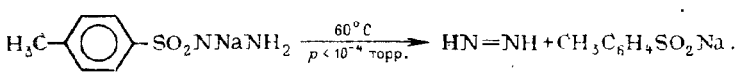
увеличиваются при доступе кислорода в реакционную смесь: перемешивании и пропускании через нее воздуха. Реакции промотировались также добавками перекиси водорода, иодата калия, иода, бихромата или феррицианида. Вся совокупность данных по стереохимии, кинетике и тепловым эффектам восстановления гидразином в присутствии окислителей привела в начале 60-х годов к заключению, что активным восстановителем органических веществ в этих условиях является, по-видимому, не сам гидразин, а образующийся из него диимид HN=NH, например:

$$H_2N{-}NH_2 + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow [NH{=}NH] + 2\,[Fe(CN)_6]^{4-} + 2H^+$$

или

$$H_2N-NH_2 + I_2 \underset{-HI}{\longrightarrow} H_2NNHI \underset{-HI}{\longrightarrow} [HN{=}NH]$$

Диимид — простейшее азосоединение — пытались получить еще в конце прошлого века. Он предлагался в качестве первичного продукта разложения солей азодикарбоновой кислоты (Тиле, 1892) и действия щелочей на гидразиды ароматических сульфокислот или хлорамин (Рашиг, 1910). Это крайне неустойчивое вещество удалось, однако, обнаружить и изолировать совсем недавно. Сначала диимид был зарегистрирован спектроскопически в газовой фазе при действии электрического разряда на пары гидразина (1955 г.), а затем выделен в чистом виде разложением тозилгидразидов натрия (или лития) в высоком вакууме (1972 г.)*:




Одновременно образуется некоторое количество азота и гидразина, которые возникают при диспропорционировании диимида, и именно для подавления этой нежелательной реакции необходимо применение высокого вакуума. После вымораживания гидразина охлаждением до —78 °С диимид выделяется в виде блестящей желтой пленки на поверхности холодильника с жидким азотом (—196° С). Удаление глубокого охлаждения или освещение приводят к быстрому разложению на азот и гидразин (без выделения водорода!) или димеризации в азид аммония $NH_4N_3$.

---

* Wiberg N., Bachhuber H., Fischer G. Isolation of pure Diimide. — Angew. Chem. Int. Ed., 1972, vol. 11, p. 829; 1977, vol. 16, p. 780—781; Chem. Ber., 1974, Bd. 107, S. 1456.

Оценка теплового эффекта реакции диимида с олефинами дает величину около 320 кДж/моль (76 ккал/моль), что соответствует сильно экзотермическим процессам восстановления системами гидразин — окислитель.

Открытие в начале 60-х годов возможности восстановления олефинов во время разложения других реагентов, генерирующих диимид, явилось веским доказательством того, что именно эта реакционноспособная частица является гидрирующим агентом во многих реакциях гидразина и его производных.

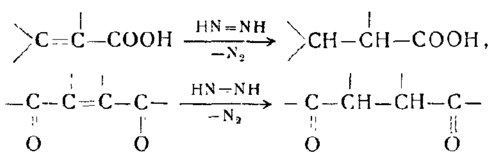
Восстановление диимидом характеризуется ясно выраженной функциональной и пространственной селективностью. Полярные функциональные группы ($-NO_2$, $>C=O$, $>C=N-$, $-C\equiv N$) обычно инертны к диимиду, а неполярные и слабополярные связи, наоборот, легко гидрируются:

$$>C=C< + HN=NH \longrightarrow >CH-CH< + N_2,$$

$$-C\equiv C- + HN=NH \longrightarrow -CH=CH- + N_2 \text{ (и далее до насыщения)},$$

$$-N=N- + HN=NH \longrightarrow -NH-NH- + N_2$$

Таким образом, возможно селективное гидрирование двойных (или тройных) углерод-углеродных связей в непредельных карбоновых кислотах и их производных, а также — в непредельных карбонильных соединениях:




Лучше всего гидрируются именно вполне неполярные симметрично замещенные кратные связи. Восстановление полярных связей диимидом становится возможным лишь при уменьшении эффективных зарядов (например, положительного заряда на карбонильном углероде вследствие мезомерного эффекта соседней фенильной группы). Так, бензальдегид в отличие от алифатических альдегидов и кетонов восстанавливается диимидом в бензиловый спирт. В отношении селективности восстановления диимид, следовательно, обладает свойствами, прямо противоположными свойствам алюмогидридов.

Сульфидные, дисульфидные и меркаптановые группировки не затрагиваются диимидом и не мешают восстановлению кратных связей, как и в случае гидрирования водородом с металлически-

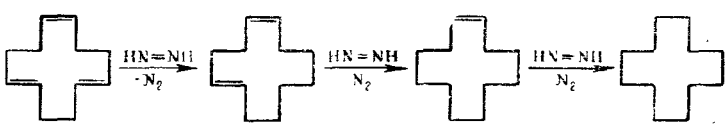
ми катализаторами:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}S{-}S{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[-N_2]{HN=NH} \longrightarrow \underset{93\%}{CH_3CH_2CH_2{-}S{-}S{-}CH_2CH_2CH_3}$$

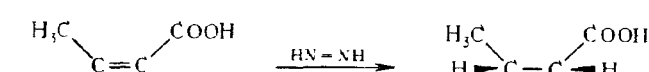
Подобное селективное восстановление не может быть осуществлено каким-либо иным методом.

Ароматические ядра вполне устойчивы к диимиду, а сопряженные диеновые системы он восстанавливает (частично или полностью), но не присоединяется к ним по Дильсу — Альдеру. Миграции двойных связей или *цис-транс*-изомеризации (обычной в случае применения катализаторов гидрирования) с диимидом не происходит.

С увеличением степени замещения кратных связей выход продуктов гидрирования падает, так что легче всего гидрируются моно- и дизамещенные олефины. При этом различие скоростей гидрирования может оказаться весьма значительным: акриловая кислота $CH_2{=}CHCOOH$ восстанавливается диимидом в 170 раз быстрее, чем β,β-диметилакриловая $(CH_3)_2C{=}CHCOOH$. Скорость реакции по *транс*-дизамещенным двойным связям больше, чем по *цис*-дизамещенным, что особенно наглядно демонстрируется ходом гидрирования циклододекатриенов:

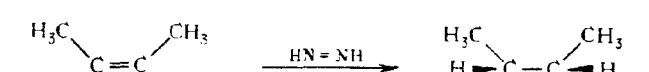



Фумаровая кислота реагирует в 10 раз быстрее малеиновой. *Транс*-тетразамещенные этилены дают при восстановлении диимидом рацемические смеси продуктов гидрирования, а *цис*-изомеры — исключительно мезоформы:




Диметилфумаровая к-та (*транс*)

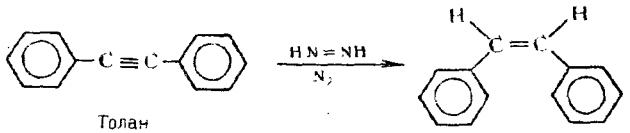
dl-Диметилянтарная к-та




Диметилмалеиновая к-та (*цис*)

Мезо-диметилянтарная к-та

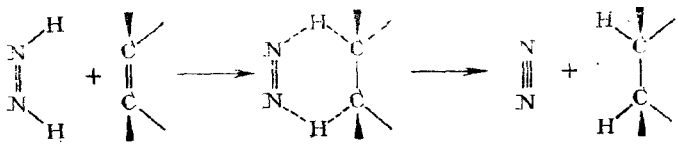
Ацетиленовые соединения превращаются при неполном гидрировании в *цис*-олефиновые:




Толан

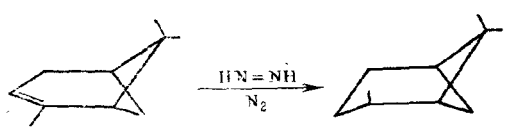
*цис* - стильбен

При восстановлении диимидом происходит, таким образом, только *цис*-присоединение водорода, что объясняется синхронным механизмом с промежуточным образованием циклического переходного комплекса:



Такой многоцентровый механизм восстановления предполагает *цис*-конфигурацию диимида. В твердом диимиде показано наличие и *цис*-, и *транс*-формы. Взаимоотношения стереоизомерных форм динмида остаются неясными. Они, по-видимому, образуются в равных количествах и, возможно, *транс*-форма превращается в *цис*- во время реакции, но возможно также, что *транс*-диимид не участвует в гидрировании и поэтому для восстановления одной двойной связи требуется не менее, чем 2 моля гидразина.

Двойные связи в сложных молекулах диимид атакует с наименее заслоненной стороны, что может привести к образованию термодинамически менее устойчивых стереоизомеров. Например, из α-пинена получается почти исключительно *цис*-пинан с метильной группой в неблагоприятном положении:




α - Пинен

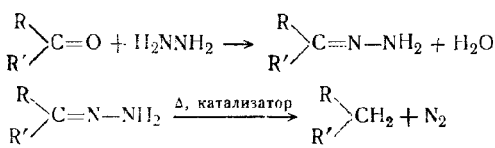
*Цис* - пинан

Важной побочной реакцией во всех вариантах методики является самогидрирование (диспропорционирование) диимида по уравнению $2N_2H_2 \rightarrow N_2 + N_2H_4$, поэтому необходимо применять значительный избыток генерирующих диимид реагентов (окислителя и самого гидразина).

Высокая селективность и возможность проводить реакции в мягких условиях без изомеризации делают восстановление диимидом весьма ценным, а в ряде случаев незаменимым препаративным методом. При этом следует иметь в виду, что взаимодействие гидразина с окислителями — хотя и наиболее доступный, но далеко не единственный способ генерации диимида, так что аналогичные реакции могут быть выполнены и в тех случаях, когда использование гидразина и окислителей нежелательно или недопустимо (см. обзорные статьи, указанные на с. 121).

## РЕАКЦИЯ КИЖНЕРА — ВОЛЬФА (восстановление карбонильных соединений через гидразоны)

Карбонильные группы восстанавливаются комплексными гидридами только до гидроксильных, а при восстановлении диимидом, как правило, вообще не затрагиваются, поэтому представляет особый интерес возможность полного восстановления карбонила с замещением кислорода на водород. Такая возможность открывается путем превращения карбонильных соединений в гидразоны, подвергающиеся затем разложению на азот и углеводороды:



Разложение гидразонов ускоряется щелочами и некоторыми другими добавками, но обычно все же требуется нагревание до 180—200 °С.* В зависимости от применяемых катализаторов и техники проведения разложения различают несколько вариантов осуществления реакции.

1. Первоначальный вариант, предложенный томским профессором Н. М. Кижнером еще в 1911 г., заключается в постепенном добавлении жидкого гидразона к нагретой смеси сплавленного едкого кали и мелких платинированных глиняных черепков. После начала разложения первой порции гидразона процесс идет самопроизвольно и регулируется скоростью прибав-

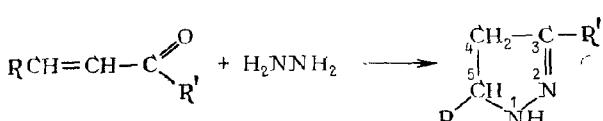
* Под действием такого сильного основания, как трет.-бутилат калия в диметилсульфоксиде, гидразоны начинают разлагаться уже при комнатной температуре. С другой стороны, избыточный гидразин при температурах более 200° С сам играет роль основания, и некоторые ароматические карбонильные соединения могут быть восстановлены без добавки щелочей.

ления гидразона так, чтобы не происходило опасного скопления его в реакционном сосуде и продукты разложения успевали отгоняться в приемник. Если гидразон имеет низкую температуру кипения, значительная часть его испаряется в таких условиях без разложения и выходы снижаются.

2. Вариант, предложенный в том же году иенским профессором Вольфом, состоит в нагревании спиртового раствора гидразона с этилатом натрия в запаянных трубках (6—10 ч при 180—200 °С). Такая методика может применяться к низкокипящим гидразонам, но неудобна для работы с большими количествами. Описаны также видоизменения методики с использованием более высококипящих спиртов (бензилового, амилового, бутилового) или нагревания в автоклавах.

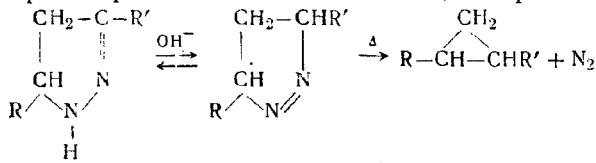
3. Современная модификация метода (модификация Хуанг—Минлона) совмещает операции получения гидразона и его разложения. Нагревают смесь восстанавливаемого карбонильного соединения, щелочи и гидразина в высококипящем растворителе типа ди- или триэтиленгликоля и отгоняют сначала образующуюся воду и избыток гидразина, а затем доводят раствор гидразона до гладкого разложения. Эта модификация практичнее и значительно проще предыдущих, позволяет безопасно перерабатывать большие количества карбонильных соединений и наиболее употребительна в настоящее время.

Реакция Кижнера—Вольфа применима к широкому кругу карбонильных соединений разных классов, в том числе к сложным природным соединениям (терпенам, стероидам), а также полифункциональным соединениям. При этом восстановление проходит в высшей степени селективно, превращая альдегидные и кетонные группы в метильные и метиленовые, но совершенно не затрагивая изолированные двойные и тройные связи или другие способные к восстановлению группировки. Однако при работе с полифункциональными соединениями надо учитывать возможность конденсации и замещения некоторых функциональных групп под действием гидразина или щелочи (например, омыления и гидразинолиза сложных эфиров), а также возможность дальнейших превращений гидразонов с замыканием азотистых гетероциклов (пиразолинов и пиридазинов). Так, α,β-непредельные карбонильные соединения образуют с гидразином пиразолины:

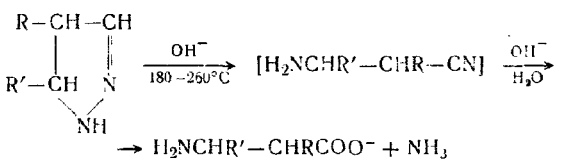


R, R' = Alk или Ar

$\Delta^2$-Пиразолины при нагревании со щелочами превращаются в $\Delta^1$-изомеры и разлагаются на азот и циклопропаны:

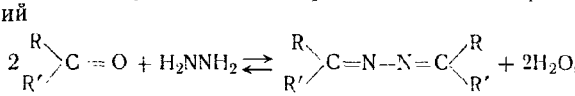


Модификация реакции Кижнера с α,β-непредельными карбонильными соединениями имеет самостоятельное значение и является важным методом синтеза циклопропанов, выходы которых достигают 50—70%. «Нормальные» продукты восстановления α,β-непредельных карбонильных соединений по Кижнеру — Вольфу (олефиновые углеводороды) образуются в переменных количествах в зависимости от структуры реагентов, природы катализатора и условий пиролиза. Содержание их в смеси с циклопропанами может доходить до 50—60% (например, в случае парофазного разложения 3,5,5-триметилпиразолина при 300—400 °С). Незамещенные в положении 3 пиразолины (образующиеся из непредельных альдегидов) в щелочных растворах при 180—260 °С подвергаются аминонитрильному расщеплению с разрывом связи азот — азот и дают не углеводороды и азот, а аммиак и аминокислоты:

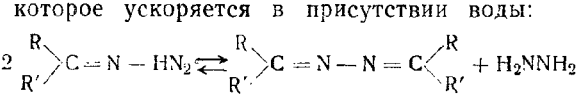


β-Галогензамещенные карбонильные соединения (подобно α,β-непредельным) образуют $\Delta^2$-пиразолины, а α-галогензамещенные кетоны в условиях реакции Кижнера — Вольфа в большей или меньшей степени отщепляют галогеноводород, и, наряду с нормальными продуктами восстановления — предельными галогенопроизводными, образуются олефины.

Одной из наиболее важных побочных реакций является образование устойчивых к разложению азинов. При недостатке гидразина они получаются непосредственно из карбонильных соединений

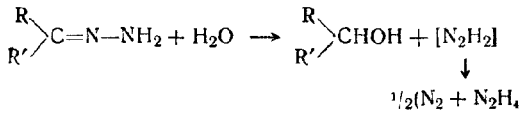


но могут получаться также путем диспропорционирования гидразонов, которое ускоряется в присутствии воды:



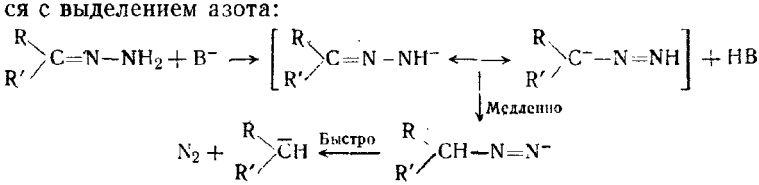
Последняя реакция обратима и, применяя избыток гидразина, можно предотвратить нежелательное образование значительных количеств азинов.

В присутствии воды иногда наряду с углеводородами получаются спирты, т. е. происходит замещение гидразонной (или, точнее, изомерной диазеновой) группы на гидроксильную:

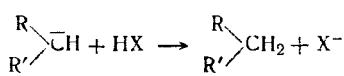


Избежать образования спиртов можно предварительным удалением воды и увеличением избытка гидразина.

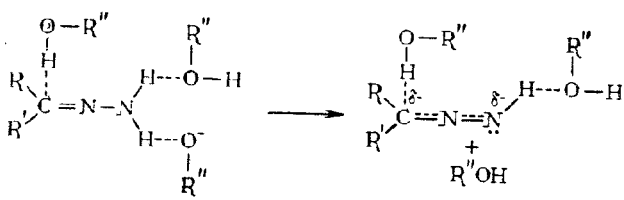
По современным представлениям* первая стадия реакции Кижнера — Вольфа состоит в отрыве протона катализатором-основанием $B^-$ и образовании мезомерного аниона, перегруппировывающегося в диимидный анион, который быстро разлагается с выделением азота:



Образующийся карбанион отрывает протон от растворителя, гидразина или воды:



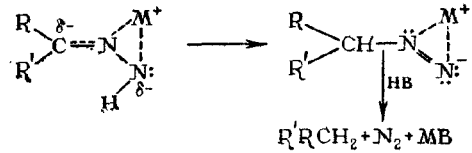
В гидроксилсодержащих растворителях мезомерный анион гидразона образуется из сольватированных за счет водородных связей молекул:



В апротонных растворителях (диметилсульфоксид, толуол) имеет место координация катиона щелочного катализатора у ато-

* См.: Szmant H. H. The mechanism of the Wolff — Kishner reduction, elimination and isomerization reactions. — Angew. Chem. Int. Ed., 1968, vol. 7, p. 120—128.

мов азота анионов:



Отсутствие перегруппировок и легкость удаления продуктов побочных реакций делает восстановление по Кижнеру — Вольфу весьма ценным способом получения очень чистых препаратов углеводородов и многих их производных. По сравнению с восстановлением карбонильных групп амальгамированным цинком и соляной кислотой по Клемменсену метод Кижнера — Вольфа характеризуется лучшими выходами и возможностью восстанавливать соединения большой молекулярной массы (высшие кетокислоты, стероидные кетоны).

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ГИДРАЗИНОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

#### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРАЗОБЕНЗОЛА

$$3N_2H_4 \xrightarrow{\text{Ni-скелетн.}} 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2$$

$$2C_6H_5NO_2 + 5H_2 \longrightarrow C_6H_5NHNHC_6H_5 + 4H_2O$$

Реактивы

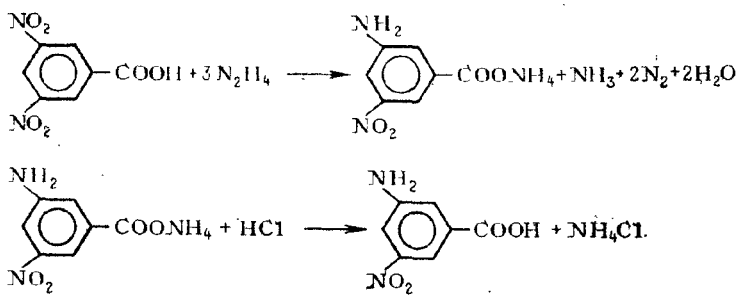
| | |
|---|---|
| Нитробензол | 10 г |
| Этанол (ректификат) | 15 мл |
| Гидразин-гидрат | 9 мл |
| Скелетный никелевый катализатор * | 0,6—0,7 г |

В четырехтубусную колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают нитробензол, спирт и гидразин-гидрат. К хорошо перемешиваемой реакционной смеси небольшими порциями через свободный тубус вносят на кончике шпателя катализатор, увлажненный спиртом. Вес катализатора определяют по разности, взвешивая склянку, в которой хранится катализатор, до взятия его и после. Прибавлять катализатор надо осторожно, перемешивать смесь после добавления каждой порции и следить, чтобы температура не поднималась выше 35 °С (при необходимости колбу охлаждают в бане со льдом). Реакция продолжается 1,5—2 ч, при этом смесь вначале приобретает оранжевую окраску, затем зе-

* Получение см. на стр. 166.

леенеет и наконец становится серой. Реакцию заканчивают, когда исчезает запах нитробензола. В колбу прибавляют 100 мл холодной воды и осадок гидразобензола быстро отфильтровывают на воронке Бюхнера. Полученные кристаллы отжимают между листами фильтровальной бумаги и сразу же перекристаллизовывают из 60—70 мл спирта. При перекристаллизации следует пользоваться воронкой для горячего фильтрования во избежание потерь гидразобензола. Отфильтрованный катализатор сдают лаборанту. Перекристаллизованный продукт помещают в вакуум-эксикатор с $CaCl_2$ и после высушивания определяют температуру плавления. Получают 4,0—4,5 г (55—60%) от теоретического гидразобензола с $t_{пл}=125$—$126°$ С. Литературные данные: $t_{пл}=125$—$127°$ С.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ 3-АМИНО-5-НИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ




Реактивы

| | |
|---|---|
| 3,5-Динитробензойная кислота | 10,6 г |
| Гидразин-гидрат | 9 мл |
| Скелетный никелевый катализатор | 0,08—0,1 г |
| Соляная кислота (18%-ная) | 25 мл |

В трехтубусную колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещают 3,5-динитробензойную кислоту, 60 мл воды и гидразин-гидрат. Вводят весь катализатор сразу и смесь постепенно нагревают до кипения. Кипятят 1—1,5 ч, затем охлаждают и отфильтровывают катализатор (отработанный катализатор сдают лаборанту). К фильтрату прибавляют 18%-ную соляную кислоту до pH 3,5 (требуется 20—23 мл). Осадок отфильтровывают, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из 300—400 мл горячей воды. После перекристаллизации получается 6,5—7 г 3-амино-5-нитробензойной кислоты с $t_{пл}=205$—$208°$С (выход 70—77% от теоретического). Литературные данные: $t_{пл}=210$—$212°$С.

### 3. ПОЛУЧЕНИЕ 1,2-ДИЭТИЛГИДРАЗИНА

$$C_2H_5N{=}NC_2H_5 \xrightarrow[\text{Ni-скелетн., } 40^\circ C]{H_2NNH_2} C_2H_5NH{-}NHC_2H_5$$

**Реактивы**

| | |
|---|---|
| Диэтилдиимид | 43 г |
| Гидразин-гидрат | 55 г |
| Скелетный никелевый катализатор | 3,25 г |
| Этанол (ректификат) | 50 мл |
| Гидроксид калия (гранулированный) | 10 г |

Диэтилдиимид, гидразин-гидрат и этанол помещают в четырехтубусную круглодонную колбу на 250 мл с мешалкой, обратным холодильником и термометром. Небольшими порциями прибавляют катализатор и постепенно подогревают смесь до 40 °С. Продолжают перемешивание 2,5 ч при этой температуре до прекращения выделения пузырьков газа. Отфильтровывают катализатор, отгоняют спирт. К остатку прибавляют твердую щелочь (5 г) для отделения органического слоя от водного. Продукт сушат твердой щелочью (5 г) и перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракции с интервалом 1—2 °С. Получают 35—40 г (80—85% от теоретического) 1,2-диэтилгидразина с $t_{кип}$=107—108 °С (763 мм рт. ст.), $n_D^{20}$=1,4201. Литературные данные: $t_{кип}$=108,1 °С (767 мм рт. ст.), $n_D^{20}$=1,4201.

### 4. ПОЛУЧЕНИЕ 1,2-ДИПРОПИЛГИДРАЗИНА

$$C_3H_7{-}N{-}N{-}C_3H_7 \xrightarrow[\text{Ni-скелетн., } 60^\circ C]{H_2NNH_2} C_3H_7{-}NH{-}NH{-}C_3H_7$$

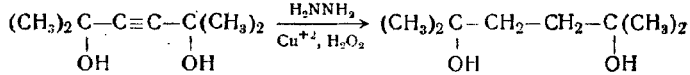
**Реактивы**

| | |
|---|---|
| Ди-н.-пропилдиимид | 23 г |
| Гидразин-гидрат | 23 г |
| Скелетный никелевый катализатор | 1,65 г |
| Этиловый спирт (ректификат) | 23 мл |
| Гидроксид калия (гранулированный) | 10 г |

Синтез 1,2-дипропилгидразина проводится в тех же условиях, что и синтез 1,2-диэтилгидразина, но реакционную смесь перемешивают 1—2 ч при температуре 60 °С. Обработку проводят, как описано выше, а полученный гидразин перегоняют в вакууме. Выделяют 19,2 г 1,2-дипропилгидразина с $t_{кип}$=55—56 °С (19 мм рт. ст.), $n_D^{20}$=1,4285 (выход 84% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип}$=55,5 °С (19 мм рт. ст.), $n_D^{20}$=1,4285.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИИМИДОМ
(гидразином в присутствии окислителей)

### 1. ПОЛУЧЕНИЕ 2,5-ДИМЕТИЛГЕКСАН-2,5-ДИОЛА

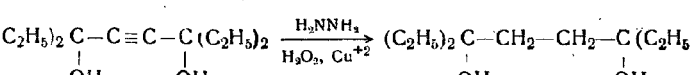


Реактивы

| | |
|---|---|
| 2,5-Диметилгексин-3-диол-2,5 | 1,42 г |
| Гидразин-гидрат | 5 мл |
| Перекись водорода (30%-ная) | 10 мл |
| Этанол (ректификат) | 25 мл |
| Сульфат меди (II) (насыщенный раствор) | 1 мл |
| Петролейный эфир | 15 мл |
| Диэтиловый эфир | 60 мл |

В круглодонную колбу на 50—100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5, этанол, гидразин-гидрат и раствор сернокислой меди. В течение получаса к реакционной смеси прибавляют по каплям перекись водорода с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 35—40 °С (при этом колбу охлаждают в бане со льдом). Реакционную смесь перемешивают 15—20 мин при комнатной температуре и затем в колбу приливают 50 мл воды. Продукт дважды (по 30 мл) извлекают эфиром. Полученный эфирный раствор фильтруют и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане. Оставшееся вязкое прозрачное масло при добавлении 2—3 капель петролейного эфира превращается в кристаллическую массу, которую перекристаллизовывают из легкого петролейного эфира. Получают 0,6—0,8 г (40—50% от теоретического) бесцветных кристаллов 2,5-диметилгексан-2,5-диола с $t_{пл}$=86—88 °С. Литературные данные: $t_{пл}$=88,5—89 °С.

### 2. ПОЛУЧЕНИЕ 3,6-ДИЭТИЛОКТАН-3,6-ДИОЛА



Реактивы

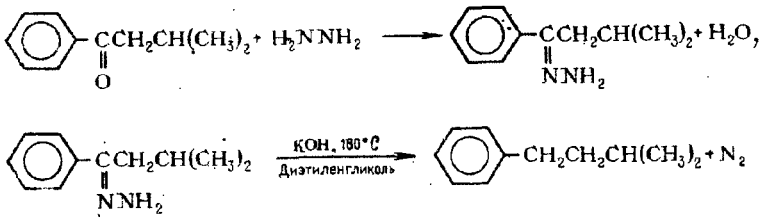
| | |
|---|---|
| 3,6-Диэтилоктин-4-диол-3,6 | 1,93 г |
| Гидразин-гидрат | 5 мл |
| Перекись водорода (30%-ная) | 10 мл |
| Этанол (ректификат) | 25 мл |
| Сульфат меди (II) (насыщенный раствор) | 1 мл |
| Петролейный эфир | 20 мл |

Восстановление 3,6-диэтилоктин-4-диола-3,6 проводится в условиях, описанных для синтеза 2,5-диметилгексан-2,5-диола. Упаренные эфирные вытяжки помещают ненадолго в баню со льдом и получают около 2 г кристаллической массы. При перекристаллизации из петролейного эфира выделяют 1 г (50% от теоретического) 3,6-диэтилоктан-3,6-диола с $t_{пл}=68—70$ °С. Литературные данные: $t_{пл}=70$ °С.

## РЕАКЦИЯ КИЖНЕРА — ВОЛЬФА

(восстановление карбонильных соединений через гидразоны)

### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ИЗОАМИЛБЕНЗОЛА



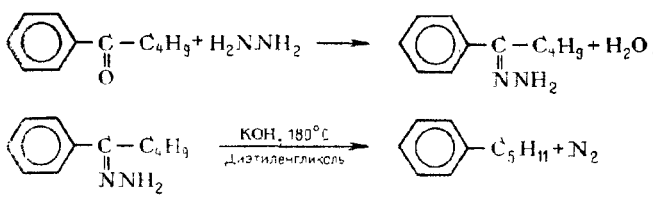

Реактивы

| | |
|---|---|
| Изобутилфенилкетон | 48,6 г |
| Гидразин-гидрат (85%-ный) | 30 мл |
| Гидроксид калия (гранулированный) | 40 г |
| Диэтиленгликоль | 300 мл |
| Диэтиловый эфир | 200 мл |

В литровую двухтубусную круглодонную колбу, снабженную обратным шариковым холодильником и термометром до 250 °С, помещают диэтиленгликоль, изобутилфенилкетон, гидразин-гидрат и щелочь. Верхний конец обратного холодильника через брызгоулавливатель соединяют с нисходящим холодильником и приемником (коническая колба на 100 мл). Рекомендуется воду подавать в каждый холодильник отдельно. Реакционную смесь кипятят 1 ч на закрытом колбонагревателе. Затем выпускают воду из обратного холодильника, который начинает играть роль дефлегматора, и отгоняют воду вместе с органическим слоем до тех пор, пока температура реакционной смеси не достигнет 175—180 °С. Снова пускают воду в обратный холодильник и продолжают кипячение еще 3 ч. По охлаждении реакционную смесь и отобранный дистиллат соединяют и дважды экстрагируют эфиром по 100 мл. Эфирные вытяжки сушат над прокален-

ным хлористым кальцием. На следующий день эфир отгоняют из колбы с елочным дефлегматором, после чего остаток переносят в колбу Вюрца (на 100 мл) с высоким отводом и перегоняют изоамилбензол над натрием, собирая фракцию 190—200 °С. Выход углеводорода 70—75%. Литературные данные: $t_{кип}$=196 °С (760 мм рт. ст.), $n_D^{20}$=1,4865.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ Н.-АМИЛБЕНЗОЛА




Реактивы

| | |
|---|---|
| н.-Бутилфенилкетон . . . . . | 48,6 г |
| Гидразин-гидрат (85%-ный) . . . . . | 30 мл |
| Гидроксид калия (гранулированный) . . | 40 г |
| Диэтиленгликоль . . . . . | 300 мл |
| Диэтиловый эфир . . . . . | 200 мл |

н.-Амилбензол получают аналогично изоамилбензолу. Все операции проводятся в такой же последовательности. При перегонке углеводорода из колбы Вюрца над натрием собирают фракцию 195—205 °С. Выход 65—70%. Литературные данные: $t_{кип}$=205 °С (760 мм рт. ст.), $n_D^{20}$=1,4885.

### *РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*

*Общие руководства*

Греков А. П. Органическая химия гидразина. Киев, 1966, с. 162—175.
Родионов В. М., Ярцева Н. Г. Реакция Кижиера. — В кн.: Реакции и методы исследования органических соединений. Т. 1. М., 1951, с. 7—99.
Furst A., Berlo R. C., Hooton S. Hydrazine as a reducing agent for organic compounds. — Chem. Rev., 1965, vol. 65, p. 51—68.

*Восстановление нитросоединений*

Furst A., Moore R. E. Reductions with hydrazine hydrate catalyzed by Raney nickel. II. Aromatic nitro compounds to intermediate products. — J. Amer. Chem. Soc., 1957, vol. 79, p. 5492—5493.
Pitre D., Lorenzotti E. Partielle katalytische Hydrazinreduktion aromatischer Dinitroverbindungen. — Chimia, 1965, Bd. 19, S. 462.

*Восстановление азосоединений*

Иоффе Б. В., Сергеева З. И., Думпис Ю. Я. Получение 1,2-диалкилгидразинов восстановлением алифатических азосоединений гидразингидратом. — Журн. орг. химии, 1969, т. 5, с. 1735—1739.

*Восстановление ацетиленовых гликолей*

Corey E. J., Mock W. L., Pasto D. J. Chemistry of diimide. Some new systems for the hydrogenation of multiple bonds. — Tetrah. Lett., 1961, p. 347—352.

*Восстановление карбонильных соединений*

Huang-Minlon. A simple modification of the Wolff — Kishner reduction.—J. Amer. Chem. Soc., 1946, vol. 68, p. 2487—2488.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Метод каталитического гидрирования, наряду с другими важнейшими процессами органической химии, широко используется в настоящее время в промышленности и в научно-исследовательской работе для синтеза разнообразных органических соединений, а также для установления их структуры. Внедрение гидрирования в технику явилось стимулом для широкого развития процессов облагораживания топлива, синтезов из окислов углерода и многочисленных реакций восстановления.

Каталитические реакции водорода с органическими соединениями можно разбить на две группы.

1. Каталитическое гидрирование по месту кратных связей C=C, C≡C, C=O, C=N, C≡N, N=N для получения полностью или частично насыщенных водородом соединений.

2. Каталитическое деструктивное гидрирование (гидрогенолиз) с разрывом простых связей C—C, C—O, C—N, N—N и т. д. с образованием предельных соединений меньшей молекулярной массы.

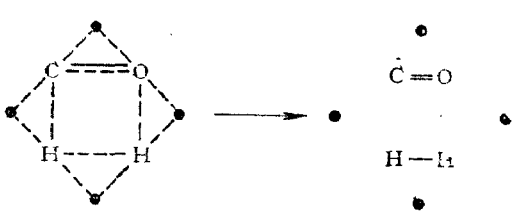
Оба типа каталитического гидрирования могут совмещаться в одном процессе: например, карбонильные соединения можно восстановить каталитически до углеводородов с отщеплением воды.

В основе современных теорий катализа, объясняющих, в частности, процессы каталитического гидрирования, лежат представления об образовании активированного промежуточного комплекса (гомогенный и гетерогенный катализ) и о явлении хемосорбции (гетерогенный катализ). Положительная роль катализатора и в том, и в другом случае сводится к снижению барьера энергии активации исходных веществ при их взаимодействии и усилению специфичности данной реакции. Катализатор не изменяет свободной энергии реакции, зависящей от начального и конечного состояния системы, но он снижает энергию активации исходных веществ, необходимую им для

начала взаимодействия. Катализированные и некатализированные процессы подчиняются одним и тем же законам и протекают лишь по термодинамически возможным направлениям, независимо от присутствия или отсутствия катализатора, отличаясь только скоростью достижения равновесия. Если реакция протекает столь медленно, что ее можно заметить лишь в присутствии катализатора, то с практической точки зрения катализатор можно рассматривать как инициатор реакции. Очень большое значение имеет избирательность действия катализатора. Если возможно несколько направлений реакции, катализатор может направить течение процесса по определенному, избирательному пути, т. е. обеспечить образование нужного продукта из большого числа возможных.

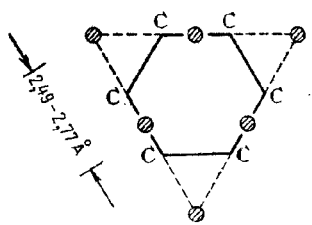
Механизм активации молекул при гетерогенном катализе описывается *мультиплетной теорией,* предложенной А. А. Баландиным полвека тому назад, и современными электронными теориями.

В мультиплетной теории гетерогенного катализа на передний план выдвигаются геометрический и энергетический факторы. Согласно этой теории действие катализатора зависит от возможности и условий образования на его поверхности энергетически выгодного *мультиплетного комплекса.* Реагирующую молекулу притягивают несколько атомов поверхности катализатора, расположенных строго определенным образом и образующих *мультиплет.* При этом они соприкасаются лишь с несколькими атомами молекулы реагента, называемыми *индексной группой.* При катализе происходит наложение индексной группы атомов на мультиплет с образованием мультиплетного комплекса, сопровождающееся некоторой деформацией молекулы, ослаблением внутримолекулярных связей и уменьшением потенциального энергетического барьера реакции. Например, для дегидрогенизации первичных и вторичных спиртов ($RCH_2OH$ и $R_2CHOH$) индексной группой является группа C—O, а мультиплетный комплекс и его превращение в конеч-
| |
H H
ные продукты дегидрирования могут быть изображены схемой




(жирные точки — атомы мультиплета на поверхности катализатора; заместители при углеродном атоме не показаны).

Возможность образования мультиплетного комплекса зависит прежде всего от геометрического соответствия расстояний между атомами реагирующих молекул. Лишь в этом случае в процессе адсорбции происходит разрыхление химических связей в исходных веществах и возникновение новых связей в продуктах реакции. Например, гидрирование гексагональной молекулы бензола по секстетному механизму, т. е. на шести центрах каталитической поверхности, происходит лишь на металлах, имеющих гранецентрированную кубическую или гексагональную кристаллическую решетку с межатомными расстояниями в пределах от 2,77 (Pt) до 2,49 Å (Ni). Поэтому гидрирование бензола возможно в присутствии таких металлов, как Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Pd, Pt, Ru, Os, Re, но не удается провести, например, с помощью Ca, Ce или Fe. Соответствие элементов симметрии молекулы и катализатора в секстетной модели иллюстрируется следующей схемой:

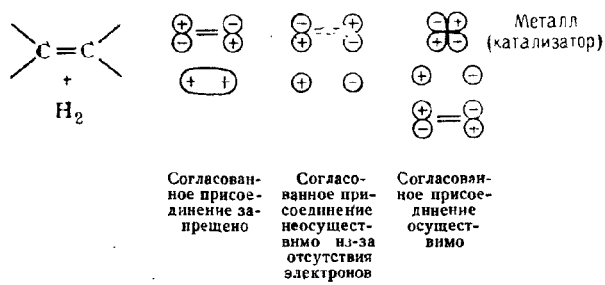



(здесь кружки обозначают активные центры металлического катализатора.)

Однако геометрическое соответствие компонентов мультиплетного комплекса является необходимым, но не достаточным условием для гетерогенного катализа. Второе необходимое условие состоит в принципе энергетического соответствия между адсорбционным потенциалом катализатора (энергии связи катализатора с реагирующей молекулой) и энергией разрываемых и вновь возникающих при каталитической реакции связей. Наибо́льшую активность проявляют катализаторы, адсорбционный потенциал которых составляет половину теплового эффекта катализируемой реакции. При слишком высоких адсорбционных потенциалах затрудняется десорбция продуктов с поверхности катализатора, которая, таким образом, не освобождается для последующих актов катализа.

Мультиплетная теория позволяет схематически представить механизм многих поверхностных реакций, а также объяснить процессы отравления и активации катализаторов, но она не рассматривает причины образования хемосорбционных связей между реагентами и катализаторами. Этот вопрос рассматривается в электронных теориях катализа.

Основным фактором, определяющим каталитическую активность металлов, является конфигурация *d*-оболочек и поэтому каталитические свойства проявляются наиболее широко у элементов вставных декад (переходных металлов). Хемосорбция на поверхности металла (или полупроводников — окислов некоторых металлов) может осуществляться либо путем связывания электронов катализатора (акцепторная связь), либо путем передачи электронов катализатору (донорная связь). Для понимания роли катализаторов в процессах гидрирования необходимо также учитывать, что прямое одностадийное (согласованное) присоединение водорода к олефинам запрещено правилами орбитальной симметрии. Взаимодействие занятой орбитали водорода со свободной разрыхляющей π-орбиталью олефина, необходимое для возникновения новых связей С—Н, невозможно по соображениям симметрии, а перекрывание разрыхляющих орбиталей молекулы водорода и олефина, дозволенное правилами орбитальной симметрии, не может привести к присоединению водорода из-за отсутствия на этих орбиталях электронов. Однако необходимые для образования химической связи электроны могут быть доставлены с *d*-орбиталей переходных металлов, поскольку эти орбитали могут перекрываться как с разрыхляющими σ-орбиталями молекулы водорода, так и с разрыхляющими π-орбиталями олефинов (в π-комплексах). Это можно проиллюстрировать на примере гидрирования этилена:




Функция катализатора гидрирования сводится, таким образом, к поставке электронов на свободные орбитали реагентов, обеспечивающих возможность образования новых связей X — H в переходных комплексах того или иного состава и строения.

Скорость каталитического процесса, идущего на поверхности катализатора в мономолекулярном слое, зависит от количества и активности катализатора, а также от скорости подвода к нему реагентов и отвода продуктов реакции, т. е. от скорости диффузии. При гидрировании в жидкой фазе необходимо, чтобы водород и восстанавливаемое соединение в растворителе продиффундировали к поверхности катализатора, адсорбировались

на нем, прореагировали друг с другом и полученные продукты десорбировались с катализатора. Это — сложный многостадийный процесс, суммарная скорость которого часто определяется скоростью диффузии. В этом случае говорят, что реакция проходит в «диффузионной области».

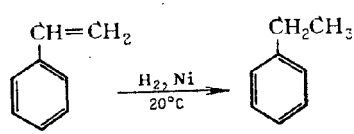
Для исследования кинетики гидрирования на поверхности катализатора, т. е. для изучения реакции в «кинетической области», следует исключить влияние диффузии, что достигается в первую очередь интенсивным перемешиванием, изменением температуры, количества катализатора и других факторов.

## ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

К числу наиболее легко каталитически восстанавливаемых групп принадлежат двойные углерод-углеродные связи. Легкость гидрирования, характеризуемая скоростью реакции, зависит в значительной степени от структурных особенностей соединения, в частности от степени замещения водорода при этиленовой связи. Алкены можно расположить в следующий ряд по уменьшению скоростей гидрирования:

$$RCH{=}CH_2 > RCH{=}CHR > R_2C{=}CHR > R_2C{=}CR_2$$

Платина, палладий, никель (скелетный и на носителе) позволяют осуществлять процессы гидрирования большинства алкенов при комнатной температуре и давлении водорода не выше 2 ат. Этилен и монозамещенные этилены гидрируются в мягких условиях. Стирол легко восстанавливается даже на никелевом катализаторе, нанесенном на кизельгур, при нормальных условиях и почти с количественным выходом:




Стирол Этилбензол

Кротоновая и малеиновая кислоты, являющиеся дизамещенными производными этилена, хорошо гидрируются над платиновым и никель-скелетным катализатором при комнатной температуре и атмосферном давлении:

$$CH_3CH{=}CHCOOH \xrightarrow[20°C]{H_2,\ Pt\ или\ Ni\text{-}скелетн.} CH_3CH_2CH_2COOH,$$

$$HOOCCH{=}CHCOOH \xrightarrow[20°C]{H_2,\ Pt\ или\ Ni\text{-}скелетн.} HOOCCH_2CH_2COOH$$

Тризамещенные олефины подвергаются каталитическому гидрированию при комнатной температуре, но при повышенном

давлении водорода, тогда как гидрирование полностью замещенных олефинов может быть осуществлено лишь при температурах выше 175°С.

Другим важным структурным фактором при гидрировании непредельных соединений является пространственное расположение заместителей у двойной связи. *Транс*-изомеры гидрируются обычно труднее, чем соответствующие *цис*-изомеры. Количество и порядок расположения двойных связей в молекуле также оказывают влияние на скорость и легкость гидрирования. Ароматическое кольцо гидрируется обычно труднее, чем изолированная двойная связь. Так, циклогексен можно гидрировать в более мягких условиях, чем бензол или пиридин.

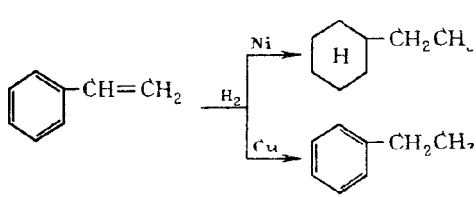
Среди ароматических соединений труднее всего гидрируются моноциклические, причем в результате их гидрирования можно получить только продукты полного насыщения. Скорость гидрирования гомологов бензола (толуола, ксилолов, мезитилена и др.) уменьшается с ростом степени замещения бензола. При наличии длинных боковых цепей наблюдается образование продуктов гидрирования с укороченными цепями вследствие реакции частичного крекинга. Гидрирование хорошо идет в присутствии платиновых, палладиевых или никелевых катализаторов. Наиболее подходящий и эффективный катализатор для гидрирования бензола в паровой фазе — никель, полученный из формиата никеля. Оптимальными являются температуры 180—200°С, выше этих температур выходы циклогексана снижаются из-за ускорения обратной реакции дегидрирования, а выше 250°С может наступить крекинг циклогексана с образованием метана и угля:

$$C_6H_6 + 3H_2 \overset{200°C}{\rightleftharpoons} C_6H_{12},$$

$$C_6H_{12} \xrightarrow{>250°} 3CH_4 + 3C$$

В присутствии скелетного никеля и никеля на кизельгуре гидрирование ароматических углеводородов проводят обычно при 150—200°С и давлениях 100—200 ат.

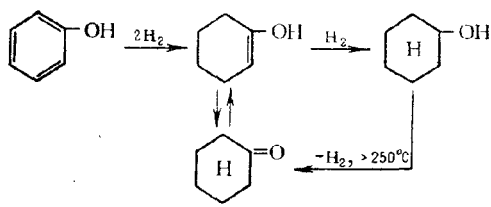
Ароматические углеводороды с непредельными боковыми цепями в зависимости от катализатора и условий реакции гидрируются различно: скелетноникелевый катализатор гидрирует в жестких условиях и боковую цепь, и кольцо; медный катализатор гидрирует лишь боковую цепь.



В отличие от бензольных углеводородов ароматические углеводороды с конденсированными кольцами (нафталин, антрацен и др.) гидрируются сравнительно легко и более селективно. Легкость гидрирования увеличивается с возрастанием числа колец. В зависимости от активности катализатора и условий процесса можно получить продукты частичного или полного восстановления.

Фенолы гидрируются при температурах 200—250° С и повышенном давлении (100—150 ат) в присутствии никелевых катализаторов. Обычно активным катализатором для данной реакции является никель, полученный разложением формиата. Гидрирование фенола протекает при температуре 250°С и давлении 100—130 ат с количественным выходом циклогексанола (90—95%). При температурах выше 250°С из циклогексанола образуются циклогексанон, циклогексан, циклогексен и бензол.

При гидрировании фенола в вакууме при 150°С был получен только циклогексанон (90%), количество которого уменьшалось во времени. На основании этого был сделан вывод, что фенол вначале превращается в тетрагидрофенол, т. е. енольную форму циклогексанона, который гидрируется далее в циклогексанол или частично стабилизируется в виде кето-формы, особенно при повышении температуры:




На скорость гидрирования ароматических соединений большое влияние оказывает наличие в них различных функциональных групп, бóльшая часть которых подвергается воздействию водорода легче, чем само кольцо, поэтому в продуктах восстановления обычно не бывает алициклических соединений с первоначальной группой. Наиболее устойчивы к восстановлению по сравнению с кольцом карбонильная и карбоксильная группы.

Соединения, содержащие карбонильную группу, гидрируются труднее, чем соединения, содержащие ацетиленовые и этиленовые связи. Для гидрирования кетонов и альдегидов применяют повышенные давления и температуры, причем альдегиды гидрируются легче кетонов. В обоих случаях продуктами реакции являются соответствующие первичные или вторичные спирты. Для реакции пригодны все металлические катализаторы, но наиболее активны платина и скелетный никель W-6 и W-7, с помощью которых большинство альдегидов и кетонов

могут быть восстановлены при комнатной температуре и давлении водорода 2—3 ат. При потере активности указанные катализаторы подвергаются реактивации: платину обрабатывают кислородом, а никель — щелочью.

При повышенных температурах (200—250° С) и давлениях выше 100 ат в присутствии скелетного никеля реакции гидрирования карбонильных соединений, как правило, сопряжены с реакциями гидрогенолиза получающихся спиртов до углеводородов:

$$R-CH_2OH \xrightarrow{2H_2} RH + CH_4 + H_2O,$$

$$R-CHOHR' \xrightarrow{2H_2} RCH_3 + R'H + H_2O$$

В более жестких условиях для реакций гидрирования карбонильных соединений могут быть использованы и другие металлические катализаторы. В присутствии скелетной меди, проявляющей бо́льшую активность, чем металлическая восстановленная медь, реакция гидрирования идет при температурах 175—185°С и давлениях 180—200 ат с выходом спиртов до 95%, причем реакции гидрогенолиза в этом случае почти не наблюдается. В присутствии хромита меди карбонильные соединения могут быть восстановлены довольно легко в более мягких условиях (125—150°С, 100 ат) почти количественно без протекания нежелательных реакций гидрогенолиза. Избирательная способность хромитных катализаторов (особенно цинк-хромового) к восстановлению карбонильной группы позволяет применять их для частичного гидрирования ненасыщенных карбонильных соединений с получением непредельных спиртов.

Особый интерес представляет реакция непосредственного получения первичных спиртов путем каталитического восстановления органических кислот. Лучшим для этой цели является меднохромовый катализатор при давлении 200 ат и температуре 300—350° С. Выход спиртов составляет 80—95%. Однако при восстановлении низших кислот кроме спиртов получаются углеводороды и эфиры восстанавливаемых кислот и образующихся из них спиртов.

Восстановление кислот до спиртов протекает через стадию образования альдегидов:

$$R-C\overset{O}{\underset{OH}{<}} \xrightarrow{H_2} R-\underset{OH}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OH \xrightarrow{-H_2O} R-\overset{H}{\overset{|}{C}}=O \xrightarrow{H_2} RCH_2OH$$

Эту реакцию ведут с палладием, осажденным на сульфате бария. Остановить реакцию гидрирования кислот на стадии альдегида трудно, поэтому практическое значение для получения альдегида имеет метод Розенмунда, в котором в качестве исходного продукта рекомендуется использовать хлорангидриды кислот.

Сложные эфиры одно- и двухосновных кислот легко восстанавливаются при температуре 200—250°С и давлении 200—300 ат над медно- или цинк-хромитными катализаторами до соответствующих спиртов или гликолей. Для непредельных сложных эфиров рекомендуется брать цинк-хромитный катализатор, который восстанавливает —COOH-группу в —$CH_2OH$, не затрагивая двойных связей.

Среди групп, содержащих азот, легче всего восстанавливается нитрогруппа. В присутствии активных катализаторов, например никелевых, происходит частичное расщепление азотсодержащего соединения с выделением аммиака. Поэтому лучше применять катализаторы с пониженной активностью, главным образом медные.

Значительно труднее гидрируются нитрилы и другие соединения с ненасыщенными связями между атомами углерода и азота. Гидрирование их необходимо проводить в присутствии скелетного никеля, а для уменьшения образования вторичных и третичных аминов реакцию вести в присутствии аммиака. Амины можно получать также путем каталитического восстановления карбонильных соединений в присутствии аммиака, первичных или вторичных аминов, в результате чего образуются первичные, вторичные и третичные амины с произвольно выбранными радикалами:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + NH_3 \xrightarrow[\text{Ni-скелетн., 100—150°C}]{H_2,\ 180-200\ ат} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CHNH_2 + H_2O,$$

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + R''NH_2 \xrightarrow[\text{Ni-скелетн.}]{H_2} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CHNHR'' + H_2O,$$

$$\begin{matrix}R\\R_1'\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + \begin{matrix}R''\\R'''\end{matrix}\!\!>\!NH \xrightarrow[\text{Ni-скелетн.}]{H_2} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CHN\!<\!\begin{matrix}R''\\R'''\end{matrix} + H_2O$$

Вторичные амины образуются и путем восстановления нитрилов в присутствии кетонов:

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!C{=}O + R''C{=}N \xrightarrow[\text{Ni-скелетн.}]{H_2} \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CHNHCH_2R'' + H_2O$$

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Важнейшей стадией процесса гетерогенного катализа, как указывалось выше, является адсорбция реагентов на поверхности катализатора, которая приводит к тому, что реагирующие соединения попадают в зону его активного действия. Активность, а также селективность катализатора в значительной мере будут определяться его составом и способом приготовления. Очень часто применяются смешанные катализаторы, состоящие из двух или большего числа веществ, каждое из которых повы-

шает активность катализатора в отношении определенной реакции и оказывает комплексное действие на процесс в целом.

Бо́льшая часть промышленных катализаторов представляет собой гетерогенные системы, состоящие из активной фазы, носителя и промотора. Активная фаза, нанесенная на инертный носитель, приобретает большую поверхность контакта с реагирующими жидкими или газообразными веществами и лучше используется. В качестве носителей применяют пористые материалы, обладающие большой удельной поверхностью: пемзу, кизельгур, глины, активные угли, асбест, синтетические гели и др.

Промотированные катализаторы можно отнести к типу смешанных катализаторов, так как они содержат в своем составе, кроме основной активной фазы, небольшие количества различных веществ (промоторов), изменяющих активность, селективность и стойкость катализатора. Различают два основных вида промоторов: структурообразующие и модифицирующие. Первые увеличивают время жизни микрокристаллической структуры активной фазы катализатора, которая в условиях его работы проявляет тенденцию к рекристаллизации (укрупнению кристаллов). Указанное действие промоторов можно обнаружить, если сравнить удельные поверхности промотированного и непромотированного катализаторов. Модифицирующие промоторы изменяют строение и химический состав активной фазы, входя в кристаллическую решетку этой фазы и создавая в ней новые активные центры.

В качестве промоторов применяются окислы металлов. Совместное восстановление хорошо восстанавливаемых окислов железа, меди, никеля, кобальта и других приводит к их стабилизации, а в случае трудно восстанавливаемых (окислов хрома, марганца) — к их активированию. При этом на границе обеих фаз образуется область с переменным составом, аналогичная той, которая возникает при контакте носителя с активной фазой.

Приготовление катализатора с заданными свойствами является очень ответственной и трудоемкой операцией, требующей особой тщательности и точнейшего соблюдения всех рекомендаций рецептуры, а также соблюдения предосторожностей от попадания возможных загрязнений.

Металлические катализаторы (никель, кобальт, медь и железо) обычно получают термическим разложением их солей и последующим восстановлением. Для этой цели используют нитраты и хлориды, а также соли органических кислот (формиаты, оксалаты и ацетаты), которые разлагаются при сравнительно низких температурах. Образующиеся окислы восстанавливаются самопроизвольно до металлов за счет создающейся при разложении солей восстановительной среды. Таким обра-

зом из формиата никеля получают высокоактивный никелевый катализатор гидрирования (катализатор Сабатье).

Широко применяется также метод пропитки носителя каталитически активным веществом путем погружения его в раствор соответствующей соли, сушки и последующего прокаливания в токе азота до полного удаления продуктов разложения окислов азота, углекислого газа, окиси углерода, водяных паров, а в случае необходимости — восстановления водородом.

Большое распространение получил метод осаждения каталитически активного компонента из водного раствора солей в виде окиси или гидроокиси, которые после соответствующей тщательной промывки, высушивания и термической обработки в присутствии водорода используются в качестве катализаторов. В этом случае активность полученного катализатора в первую очередь зависит от условий осаждения: температуры, концентрации исходных растворов, последовательности и скорости их смешения, условий промывки и сушки, а также последующей их термической обработки. Разновидностью указанного метода является соосаждение одной или нескольких активных фаз катализатора на носитель, находящийся в растворе в виде суспензии. При этом образуется тонкодисперсный катализатор с высокой степенью активности.

Катализаторы, получаемые осаждением из растворов солей (окислы и гидроокиси), после фильтрации подвергают брикетированию и сушке при температуре 100—120°С. Крупные брикеты дробят и отсеивают, отбирая фракции заданного размера (в лабораторных условиях чаще употребляют фракции зерен от 2 до 4 мм). Удобным способом формирования катализатора является прессование тонкого порошка его в таблетки определенного размера с помощью машины. В этом случае, как правило, вводят в его состав небольшие количества (1%) связывающих добавок, например графита. Полученные таблетки имеют форму цилиндров, одинаковых по высоте и диаметру.

Заключительная стадия приготовления металлического катализатора состоит в переводе его в активное состояние: в восстановлении окисла до свободного металла с сильно развитой активной поверхностью. Если этот процесс идет с выделением тепла, необходимо принять меры для его отвода и исключения возможных перегревов катализатора, т. е. вести процесс при более низкой температуре или разбавлять водород инертным газом.

Самыми активными из металлических катализаторов для реакций гидрирования являются благородные металлы, из которых в лабораторной практике применяют платину и палладий высокой степени дисперсности в виде платиновой или палладиевой черни или эти металлы осаждают на носители: активированный уголь, силикагель, диатомовую землю, карбонат или сульфат бария и др. Свободную платиновую и палладие-

вую чернь получают взаимодействием солей указанных металлов со щелочью в присутствии формалина. Таким же путем производят осаждение этих металлов на носителе. Для платинового катализатора, чаще употребляемого в практике, в качестве носителя используется активированный уголь. Так как указанные металлические катализаторы чувствительны к ядам и неустойчивы в процессе хранения, то вместо них используют их окислы, легко восстанавливаемые в процессе гидрирования до металла.

Окись платины (катализатор Адамса) готовят сплавлением платинохлористоводородной кислоты с азотнокислым натрием. Она устойчива и не требует предосторожностей при хранении.

В особую группу можно выделить так называемые скелетные металлические катализаторы, в которых металл получается в чрезвычайно активной форме. Эти катализаторы стали известны с 1925 г., когда М. Реней взял патент на новый способ приготовления никелевого катализатора, использовав реакцию выщелачивания кремния из измельченного никель-кремниевого сплава. Вместо кремниевых сплавов никеля можно взять сплавы его с магнием, алюминием или цинком. Во всех случаях после выщелачивания неактивных компонентов никель получается в виде пирофорного порошка, обладающего активными каталитическими свойствами. Наиболее удобными для изготовления скелетных катализаторов никеля являются его сплавы с алюминием. Получаемые из них катализаторы называют «скелетными никелевыми катализаторами», или «никелем Ренея».

Для изготовления скелетного катализатора в качестве активного каталитически действующего начала вместо никеля могут использоваться также кобальт, железо, хром и медь, сплавы которых после выщелачивания превращаются в черные или серо-черные легко воспламеняющиеся на воздухе порошки. Как и катализаторы, полученные по способу Сабатье термическим путем, они обладают кристаллической структурой, но отличаются приблизительно на порядок меньшим размером частиц.

В качестве примесей скелетные катализаторы содержат небольшие количества алюминия, окиси алюминия, щелочи и значительные количества адсорбированного водорода, который может быть удален из них при нагревании. Количество водорода зависит от условий, в которых проводилось выщелачивание исходного сплава. При хранении скелетные катализаторы теряют водород и одновременно понижают свою каталитическую активность, особенно в присутствии воздуха. Поэтому их следует хранить в хорошо закрытых сосудах под слоем воды, спирта или другого инертного растворителя.

Наиболее широкое применение из всех скелетных катализаторов получил никель Ренея, активность которого может быть

повышена добавкой к нему небольшого количества благородного металла (платины, палладия). Свойства скелетных катализаторов, содержащих в качестве активного начала медь и железо, еще далеко не изучены. Известно, что медный скелетный катализатор по своему действию аналогичен восстановленной меди, полученной из окиси. В непредельных соединениях он гидрирует лишь концевую двойную связь, но проявляет большую активность при восстановлении карбонильных соединений. Активную скелетную медь можно получить также выщелачиванием из размельченного сплава Деварда (50% Al, 45% Cu, 5% Zn).

В настоящее время для восстановления сложных эфиров и кислот широко применяются так называемые хромитные катализаторы Адкинса, содержащие в составе окись хрома и окислы других металлов (чаще всего меди или цинка). Эти катализаторы получают осаждением соответствующих металлов в виде хроматов с последующим их термическим разложением до окислов. Хромитные катализаторы обладают высокой активностью, избирательностью и малой чувствительностью к ядам.

## МЕТОДЫ ГИДРИРОВАНИЯ

Каталитическое гидрирование на твердых катализаторах при использовании реагирующих веществ в жидком или газообразном состоянии представляет собой гетерогенный процесс и может производиться при нормальном или повышенном давлении. Наиболее удобно вести описание этих методов на основе их аппаратурного оформления.

### ГИДРИРОВАНИЕ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

Для осуществления процесса гидрирования в паровой фазе обычно используются проточные установки. Схема одной из лабораторных установок приведена на рис. 9. В блочную электропечь *10*, температура которой регулируется автотрансформатором или терморегулятором, помещена реакционная трубка *8* с катализатором *11*. Гидрируемое вещество с определенной скоростью подается из бюретки *6* при помощи дозирующего устройства (микронасоса *5*, капиллярного питателя и др.) через капельницу *4* в верхнюю часть реакционной трубки — испаритель *7*, куда поступает водород из баллона через редуктор и осушитель *2*. Давление в системе контролируется манометром *3*. Количество водорода измеряется реометром или газовым счетчиком *1*. Температура регистрируется термопарой, введенной в стеклянном кармане *9* в зону катализатора. Полученные продукты из реакционной трубки поступают в холодильник-сепаратор *12*, где происходит разделение жидких и газообразных веществ. Жидкие продукты остаются в сборнике, а газообраз-

ные, пройдя ряд ловушек и второй газовый счетчик, собираются в газометр для анализа или выводятся в тягу.

Герметичность установки проверяется перед каждым опы-

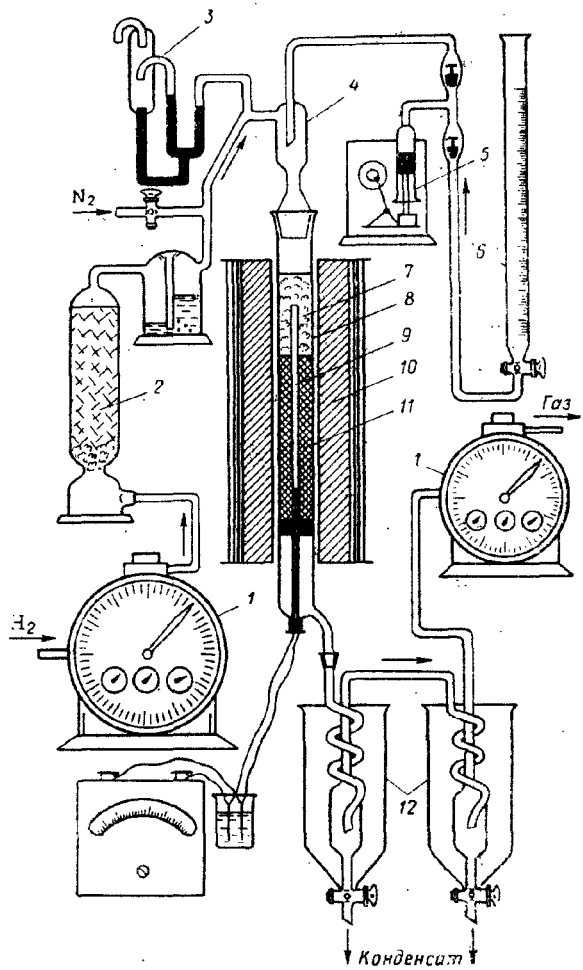



Рис. 9. Установка для гетерогенно-каталитических реакций в паровой фазе.

том. Попадание в установку воздуха недопустимо, так как восстановленные катализаторы очень легко окисляются и теряют активность. Охлаждение аппаратуры после опыта и хранение катализатора осуществляются в атмосфере водорода. Восста-

новление катализатора перед опытами проводится в самой реакционной трубке.

Для гидрирования в жидкой фазе по методу Фокина — Вильштеттера применяется установка, изображенная на рис. 10. Основными частями ее являются газовые бюретки *5* емкостью 100—250 мл и сосуд для гидрирования — «утка» *2*. Прибор устанавливается на механической качалке, приводимой в движение от электромотора и дающей до 250—300 качаний в минуту, что обеспечивает хорошее встряхивание реакционной смеси.

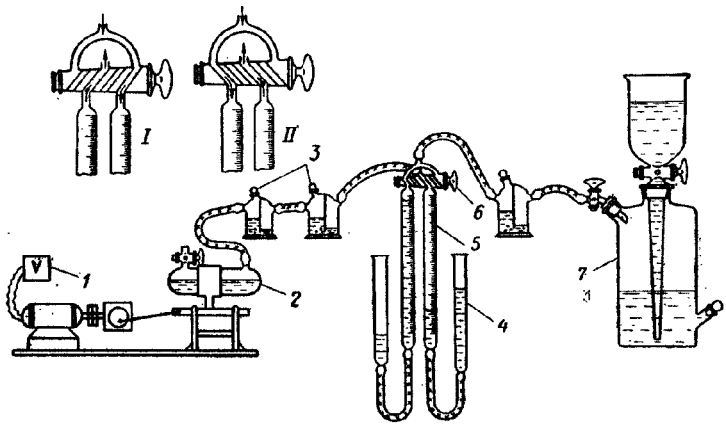



Рис. 10. Установка для каталитического гидрирования при атмосферном давлении.

Гидрирование в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов проводят обычно при комнатной температуре, но может быть использовано и небольшое нагревание (до 50—70°С), для чего «утку» помещают в термостат с водой. Часто применяют электрообогрев металлического блока, в который вставляется «утка». Удобно также пользоваться «утками» с двойными стенками или впаянными в них змеевиками для циркулирования воды, подаваемой из термостата.

Гидрирование лучше проводить электролитическим водородом, который перед началом опыта набирают из баллона или электролизера в газометр емкостью 8—12 л. Если применяется технический водород, то его следует очищать, пропуская через ряд склянок Тищенко с растворами щелочи, уксуснокислого свинца, перманганата калия и конц. серной кислоты. Гидрируемые вещества и растворитель также должны быть очищены от всяких загрязнений и прежде всего от веществ, ядовитых по отношению к катализатору. Источником загрязнений может быть и сама аппаратура, поэтому перед применением ее отдельные части промывают очищенным растворителем.

## ГИДРИРОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Высокое давление является мощным средством воздействия на процесс гидрирования и в большинстве случаев дает возможность получить как те или иные продукты, так и ускорить течение реакции. Реакции, не идущие или протекающие очень медленно при нормальном давлении, могут проходить с достаточной скоростью при высоком давлении. В реакциях, протекающих с уменьшением объема при участии одного или нескольких газообразных компонентов, а также в реакциях газов с жидкостью применение повышенных давлений сдвигает химическое равновесие в благоприятную сторону и увеличивает выход конечного продукта.

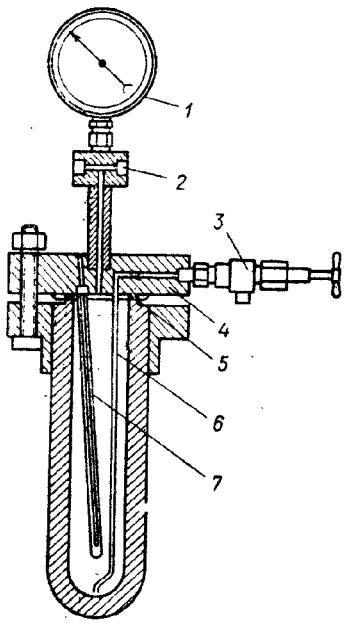



Рис. 11. Автоклав с ножевым уплотнением.

Именно каталитические процессы с применением высоких давлений получают сейчас наиболее совершенное техническое оформление в химической промышленности и нефтепереработке. Среди них важное место занимают различные виды риформинга* и оксосинтез.**

Промышленному осуществлению подобных процессов предшествуют лабораторные исследования с применением специальной аппаратуры, обеспечивающей проведение химических реакций в условиях высоких давлений.

Установки для исследований под давлением представляют собой комплекс различной аппаратуры и оборудования и по своему назначению могут быть разделены на четыре группы.

1. Аппаратура, в которой проводятся химические реакции (автоклавы, реакторы, реакционные трубки и др.).

2. Машины, с помощью которых создается давление (комп-

---

* Нефтехимические процессы, ведущие к повышению октанового числа легких дистиллятов нефти или получению ароматических углеводородов.

** Оксосинтез (гидроформилирование) — каталитическое присоединение окиси углерода и водорода к олефинам при давлении в несколько сот атмосфер и температуре от 75 до 200° С с образованием альдегидов и спиртов.

рессоры, циркуляционные и жидкостные насосы, мультипликаторы и др.).

3. Контрольно-измерительные приборы (манометры, редукторы, дроссельные вентили, реометры, предохранительные устройства, расходомеры и др.).

4. Вспомогательная аппаратура (сепараторы, фильтры, баллоны, вентили, холодильники, сборники, соединительные детали аппаратов и трубопроводов и др.).

Реакционные аппараты, предназначенные для осуществления химического взаимодействия под давлением, различаются по принципу периодичности или непрерывности их действия. В конструктивном отношении они представляют собой пустотелые цилиндры, рассчитанные на рабочее давление данного процесса. В лабораторных исследованиях применяют главным образом аппараты периодического действия — автоклавы, первым образцом которых можно считать бомбу В. Н. Ипатьева (1903).

Простейшим является автоклав с ножевым уплотнением *5*, имеющим в верхней части флянец и крышку *4* с головкой *2*, к которой присоединяется вентиль *3* и манометр *1* (рис. 11). Для замера температуры внутри автоклава в крышке имеется пирометрический карман *7*, а для отбора проб и выпуска жидкости из реактора устанавливается специальная сифонная трубка *6*, доходящая до дна автоклава. Этот реактор может быть использован для проведения каталитических реакций, не требующих перемешивания и протекающих в жидкой фазе в присутствии твердых или жидких катализаторов. Можно использовать также микрореактор типа пробирки (рис. 12) емкостью 50—200 мл, изготовленный из просверленного стержня.

Для улучшения условий ведения реакций применяются устройства для механического перемешивания содержимого автоклава, что увеличивает теплоотдачу от внутренней стенки автоклава,

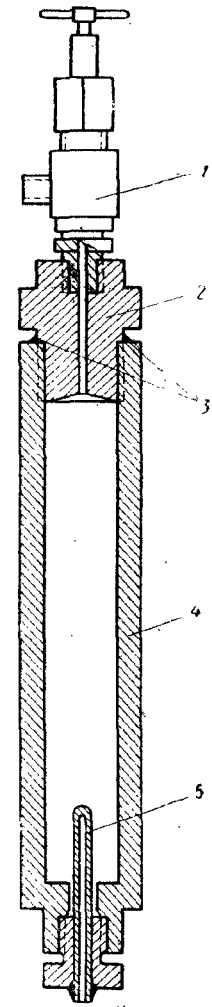



Рис. 12. «Пробирка» высокого давления.

*1* — вентиль; *2* — головка для уплотнения; *3* — медный обтюратор; *4* — корпус; *5* — карман для термопары.

обеспечивает равномерную температуру во всем рабочем объеме и улучшает контакт катализатора с реагирующими веществами. На рис. 13 изображен автоклав с якорной мешалкой. Мешалка имеет внешний контур, соответствующий форме корпуса автоклава, и применяется для смешивания жидкостей и для перемешивания их со взвешенным катализатором. Скорость вращения якорных мешалок достигает 200—250 об/мин при давлении 300—350 ат. Действие мешалок этого типа очень эффективно.

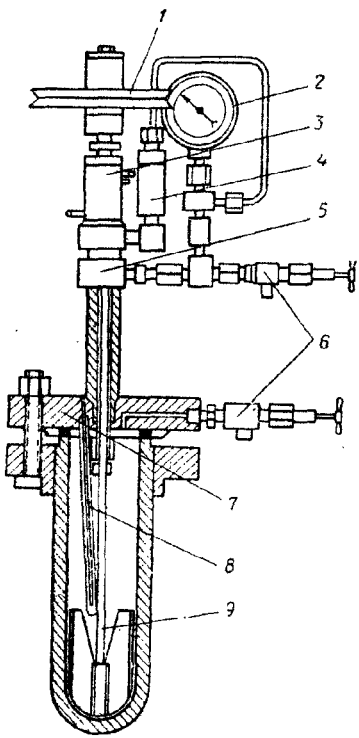



Рис. 13. Автоклав с якорной мешалкой

*1* — шкив; *2* — манометр; *3* — холодильник сальникового уплотнения; *4* — масленка; *5* — головка; *6* — вентили; *7* — крышка с ножевым уплотнением; *8* — карман для термопары; *9* — мешалка.

Существуют конструкции автоклавов с мешалками без сальниковых уплотнений вращающегося вала, в которых электромотор помещен в зону высокого давления. Магнитный поток статора короткозамкнутого асинхронного мотора, расположенного снаружи автоклава, вращает ротор, помещенный внутри корпуса из немагнитной хромо-никелевой стали. Такая конструкция автоклава позволяет работать при давлении до 400 ат, температуре 300—500 °С и числе оборотов пропеллерной мешалки до 3000. По этому принципу работают автоклавы системы Вишневского (рис. 14) объемом от 0,25 до 10 л. Пропеллер мешалки расположен в диффузоре (направляющей трубке), что благоприятно сказывается на циркуляции содержимого внутри автоклава, создает лучшие условия для перемешивания реагирующих веществ и позволяет вести процесс непрерывно. Каталитические реакции в автоклаве с такой мешалкой протекают с большой скоростью. Время реакции в них сокращается в несколько раз.

Перемешивание в автоклаве может быть достигнуто и без мешалки путем качания или вращения самого автоклава. Такого типа реакторы применяются при очень высоких давлениях

или сильно корродирующем действии среды на набивку сальника. В них исключается возможность загрязнения продуктов реакции смазкой, поступающей из сальника. Вращающийся лабораторный автоклав с электрообогревателем показан на рис. 15. Он приводится во вращательное движение от электромотора через редуктор.

Компрессоры являются наиболее распространенными машинами для создания высокого давления. При помощи компрессоров производится сжатие газов и накачивание их в аппараты, а также проводятся процессы, требующие непрерывной подачи газов. Лабораторные компрессоры представляют собой четырех- или пятицилиндровые машины, сжимающие газ соответственно до 300 или 1000 ат с коэффициентом сжатия каждой ступени 3—4 и производительностью 5—8 м³/час. На рис. 16 изображен компрессор на 1000 ат с принудительной смазкой цилиндров.

На компрессорах, имеющих масляную смазку, можно сжимать азот, метан, водород, окись углерода и другие так называемые постоянные, неконденсирующиеся при сжатии газы. Кислород сжимать в таком компрессоре абсолютно недопустимо, так как с маслом он дает сильно взрывчатые смеси. Сжатие газообразных углеводородов затруднительно, так как смазочное масло значительно растворяется в них и почти нацело уносится сжатым газом.

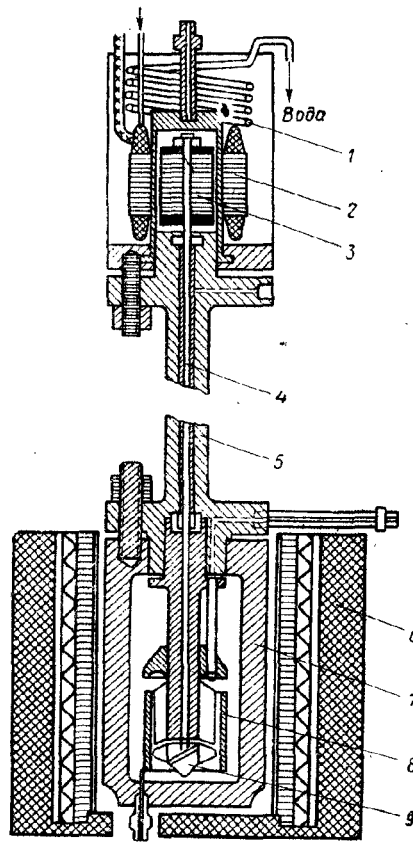



Рис. 14. Автоклав с пропеллерной магнитной мешалкой

*1* — холодильник статора; *2* — статор электромотора; *3* — ротор мотора; *4* — вал; *5* — горловина крышки автоклава; *6* — электропечь; *7* — корпус; *8* — диффузор; *9* — пропеллер мешалки.

Для подачи жидкостей в аппаратуру под давлением применяются главным образом поршневые, так называемые плун-

жерные насосы. Регулировка производительности насосов осуществляется изменением длины хода поршня. На рис. 17 показан жидкостный насос, рассчитанный на давление до 500 ат производительностью до 7 л/час.

Для обеспечения надежного контроля за давлением во время процесса и его регулировки используются измерительные и регулирующие устройства, важнейшими из которых являются манометры. Различают абсолютные и относительные манометры. К абсолютным относятся манометры, позволяющие непосредственно измерять давление, уравновешивая его силой, значение которой может быть точно определено. Это жидкостные и поршневые (весовые) манометры. Относительными называют манометры, в которых для измерения давления используются упругие свойства материалов. Они калибруются по показаниям абсолютных манометров или каким-либо иным косвенным методом.

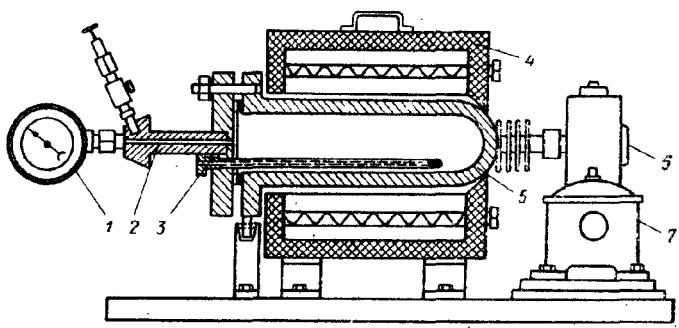



Рис. 15. Вращающийся автоклав с электрообогревом

*1* — манометр; *2* — головка с вентилем; *3* — карман для термопары; *4* —электропечь; *5* — корпус; *6* — редуктор; *7* — мотор.

Наибольшее распространение получил манометр с трубчатой пружиной, имеющий шкалу до 5000—10 000 ат (рис. 18). Работа этого манометра основана на свойстве согнутой трубки эллиптического сечения разгибаться под действием внутреннего давления. Отгибающийся конец трубки соединен при помощи зубчатой передачи с указывающей стрелкой. Точность такого типа манометров, как правило, невелика (3—4%), но они удобны как указывающие приборы. Однако образцовые манометры этого типа могут иметь и большую точность показаний (до 0,35%), но требуют чрезвычайно осторожного обращения. Чтобы не растянуть пружину и не нарушить точность прибора, манометр включают только в момент измерения давления. Максимальное рабочее давление, измеряемое манометром, не должно превышать показания двух третей шкалы его при спо-

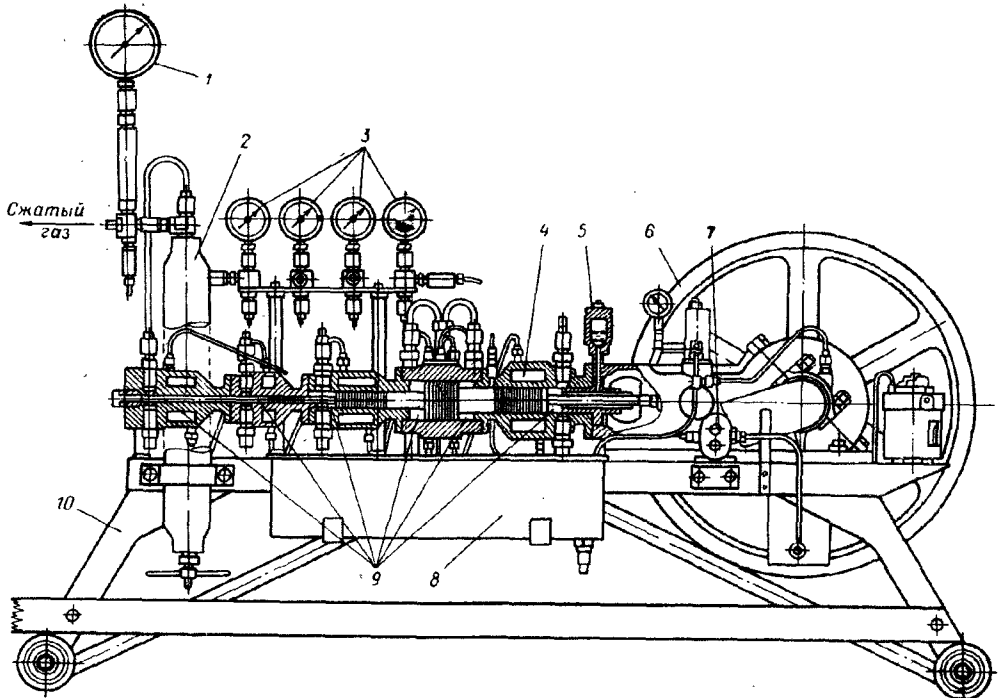



Рис. 16. Лабораторный компрессор на давление 1000 ат

*1* — манометр 5-й ступени; *2* — маслоотделитель; *3* — манометр 1—4-й ступеней; *4* — водяное охлаждение 1-й ступени; *5* — масленка; *6* — маховик; *7* — масляный насос; *8* — ванна для охлаждения; *9* — цилиндры компрессора; *10* — станина.

койной и половины шкалы при колеблющейся нагрузке. В случае резко меняющегося давления манометры снабжаются демп-

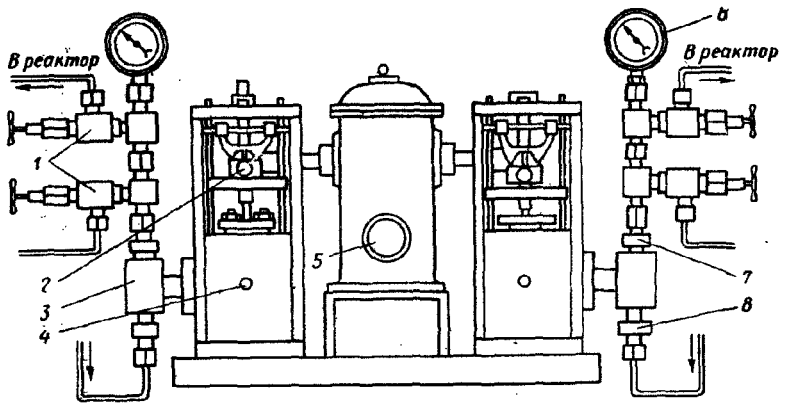



Рис. 17. Спаренный жидкостный насос на давление 500 ат

*1* — вентили; *2* — кулиса для регулировки насоса; *3* — клапанная коробка; *4* — цилиндр; *5* — редуктор с мотором; *6* — всасывающий клапан; *7* — нагнетательный клапан; *8* — манометр.

ферами, смягчающими влияние толчков. Для этой цели перед манометрами ставят диафрагмы с узким отверстием. Трубчатые пружины манометров подвержены остаточной деформации, вследствие чего манометры требуют частой проверки. Большим недостатком указанных манометров является возможность разрыва трубчатой пружины, что происходит сравнительно часто, поэтому работа с ними, особенно если сжатой средой является газ, требует осторожности, в частности установки перед манометром защитных сеток или небьющегося стекла.

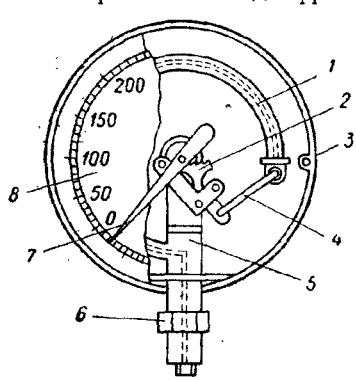



Рис. 18. Манометр с трубчатой пружиной

*1* — трубчатая пружина; *2* — зубчатый вал; *3* — корпус; *4* — поводок; *5* — держатель; *6* — штуцер; *7* — стрелка; *8* — циферблат.

Регуляторы давления применяются главным образом для того, чтобы редуцировать давление до определенной величины и автоматически поддерживать его в заданных пределах, независимо от исходной величины и изменения расхода газа. Редукторы изготавливаются только для газов

и окрашиваются в отличительный цвет, соответствующий окраске баллонов для сжатых газов. Резьба на нажимной гайке редуктора соответствует резьбе на боковом штуцере вентиля баллона. Принципиальная схема редуктора приведена на рис. 4. Редукторы для кислорода, окрашенные в голубой цвет, не должны смазываться маслом, так как это может привести к взрыву.

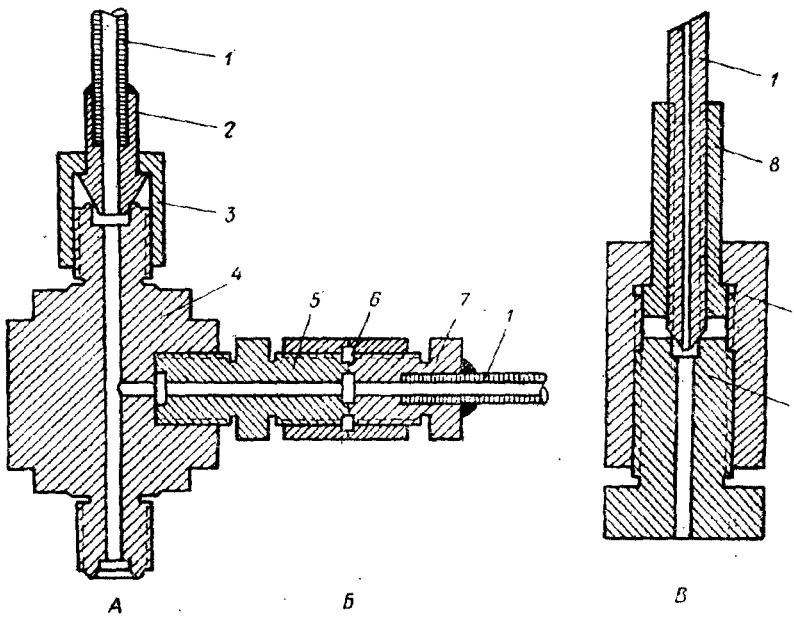



Рис. 19. Соединительные детали высокого давления. Присоединение трубки при помощи конуса и нажимной гайки *(А)*, полуниппеля и соединительной гайки *(Б)*, прижимной втулки *(В)*

*1* — трубка; *2* — конус; *3* — нажимная гайка; *4* — тройник; *5* — ниппель; *6* — соединительная гайка; *7* — полуниппель; *8* — прижимная втулка.

Вспомогательная аппаратура, применяющаяся при работе с высокими давлениями, весьма разнообразна по своему назначению и устройству. Для охлаждения и отделения полученных жидких продуктов от газообразных применяются конденсаторы-холодильники, сходные по своему устройству с холодильниками, работающими при нормальном давлении. Для грубого разделения газообразной и жидкой фаз служат сепараторы, работающие по принципу простого разделения жидкости и газа, для более полного их отделения используются фильтры, в которых производится очистка газа от взвесей жидкой

фазы (туманов). В фильтрах используют разного рода насадки или набивки из волокнистых материалов.

На лабораторных установках высокого давления соединение труб и присоединение их к аппаратам, арматуре и приборам чаще всего осуществляется при помощи соединительных и нажимных гаек, ниппелей и других резьбовых соединений. На рис. 19 приводятся некоторые конструкции соединений. В лабораторных условиях на резьбовых соединениях обычно применяется правая или левая дюймовая трубная резьба и чаще всего используются виды резьбы от 3/8″ до 3/4″.* Ниппели с помощью стягивающей гайки с односторонней или право-левой резьбой используются для присоединения к аппарату различных деталей установки. Гораздо более удобным соединением является конус, прижимаемый специальной гайкой к конусному седлу. Этот вид соединения очень часто применяется для присоединения к аппаратам медных и стальных трубок. Конус к трубкам высокого давления припаивается твердым припоем или приваривается.

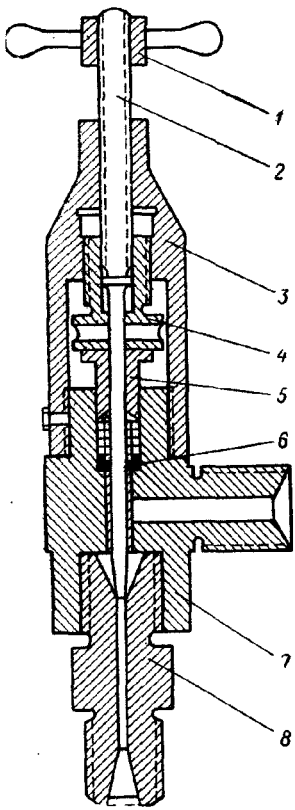



Рис. 20. Угловой вентиль точной регулировки

*1* — ручка; *2* — шток; *3* — фонарь; *4* — нажимная гайка; *5* — букса сальника; *6* — сальник; *7* — корпус; *8* — ниппель.

Вентили по своему назначению делятся на регулировочные и запорные. Для регулирования скорости потока, уменьшения давления (дросселирования) или устранения больших перепадов давления применяются вентили с конусной шпилькой (штоком). Для точной регулировки подачи небольших количеств газа и жидкости под давлением до 1000 ат устанавливается угловой регулирующий вентиль (рис. 20). Сальники вентилей имеют асбесто-графитовую или тефлоновую набивку. Запорные вентили (рис. 21) предназначаются как для полного перекрывания прохода, так и для быстрого сиятия давления в аппаратуре (выпуск газа или жидкости). Вентили изготавливаются с возможно более широким проходом, причем конус штока даже при незначительном повороте ручки вентиля не должен создавать

* В последнне годы изготавливается аппаратура с метрической резьбой.

значительного сопротивления для прохода жидкости или газа.

Баллоны для хранения и транспортировки газов под давлением изготавливаются из углеродистой стали и имеют большой вес. Согласно правилам эксплуатации баллон для внешнего отличия, а также для предохранения от коррозии должен окрашиваться масляной или эмалевой краской в определенный цвет с надписью, указывающей наименование газа, для которого он предназначен (см. табл. 16). Газы под давлением могут находиться в баллонах сжатыми (водород, азот, кислород), сжиженными (углекислота, аммиак, хлор, этилен) или растворенными (ацетилен в ацетоне в баллоне, заполненном пористой массой).

Правила эксплуатации аппаратуры высокого давления требуют допуска к ней только хорошо инструктированного персонала, знающего аппаратуру, умеющего с ней обращаться и осведомленного о мерах предосторожности при выполнении соответствующей работы.

Необходимо строгое соблюдение технологического режима и всех правил техники безопасности. При нарушении усло-

*Таблица 16*

**Допустимое давление, резьба и маркировка баллонов для сжатых и сжиженных газов**

| Газ | Состояние газа | Допустимое давление в баллоне, ат | Горючесть | Резьба на штуцере вентиля | Отличительная окраска | | Цвет полос |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | баллона | цвет надписи на баллоне | |
| Азот | Сжатый | 150 | Негорючий | Правая | Черная | Желтый | Коричневый |
| Аммиак | Сжиженный | 30 | Горючий | " | Желтая | Черный | — |
| Ацетилен | Растворенный | 30 | " | Левая | Белая | Красный | — |
| Водород | Сжатый | 150 | " | " | Темно-зеленая | " | Красный |
| Воздух | " | 150 | Негорючий | Правая | Черная | Белый | — |
| Кислород | " | 150 | " | " | Голубая | Черный | — |
| Метан | " | 150 | Горючий | Левая | Красная | Белый | — |
| Пропан | Сжиженный | 25 | " | " | " | " | — |
| Пропилен | " | 25 | " | " | " | " | — |
| Углекислота | " | 125 | Негорючий | Правая | Черная | Желтый | — |
| Хлор | " | 30 | " | " | Защитная | " | Зеленый |
| Прочие горючие газы | — | до 100 | Горючие | Левая | Красная | Белый | — |

вий технологического процесса, например повышении температуры, стенки аппаратов, работающих под высоким давлением, могут сильно перегреться и потерять прочность, вследствие чего ***может произойти взрыв.***

Аппаратура, предназначенная для работы под высоким давлением, как правило, должна устанавливаться за специальным ограждением. Такими ограждениями являются различной кон-

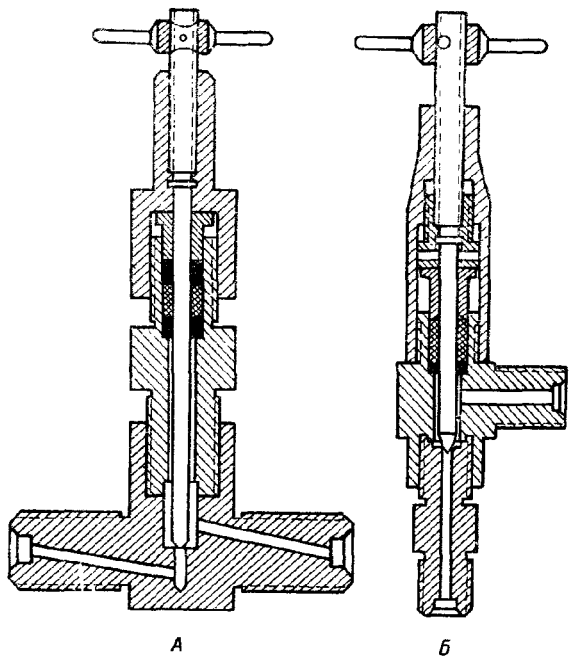



Рис. 21. Запорные вентили высокого давления
*А* — прямоходный вентиль на 400 ат; *Б* — угловой на 1000 ат.

струкции защитные кабины, изготовленные из стальных листов или железобетона, толщина стенок которых выбирается в зависимости от рабочего давления. Вход в кабину во время работы под давлением абсолютно недопустим. Поэтому на установках высокого давления предусматривается возможность открывать и закрывать все вентили и наблюдать за давлением и температурой снаружи.

В случае выявления неполадок в работающей аппаратуре высокого давления (утечка газа вследствие негерметичности прибора, закупорка трубопроводов, вентилей и др.) необходимо немедленно приостановить работу установки, выпустить газ по

аварийной линии в атмосферу и выключить обогрев. Лишь после полного охлаждения и продувки аппарата инертным газом (азотом, углекислотой) можно приступить к ликвидации дефектов.

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

### ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

#### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ ПО СПОСОБУ ВИЛЬШТЕТТЕРА

$$H_2PtCl_6 + 8KOH + 2CH_2O \longrightarrow Pt + 2HCOOK + 6KCl + 6H_2O$$

Реактивы

Платинохлористоводородная кислота ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) . 5 г
Формалин (40%-ный) . . . . . 15 мл
Едкое кали (50%-ный водный раствор) . . . 28 мл (40 г)

В коническую колбу, содержащую 5 г платинохлористоводородной кислоты, растворенной в 10 мл воды, добавляют 2—3 капли соляной кислоты и 15 мл 40%-ного раствора формалина. Полученную смесь охлаждают до —10°С (лед с солью) и, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5° С, осторожно по каплям добавляют к ней 28 мл 50%-ного раствора едкого кали. Смесь нагревают при перемешивании 30 мин при температуре 55—60°С. Выпавшую в осадок платиновую чернь промывают декантацией до исчезновения ионов $Cl^-$ и $OH^-$, быстро отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и помещают в вакуум-эксикатор. Через 2—3 дня эксикатор наполняют углекислым газом, в атмосфере которого катализатор хранят до момента использования. Выход платиновой черни около 1,8 г. Аналогичным способом получают и палладиевую чернь.

Перед употреблением катализатор необходимо активировать воздухом или кислородом путем встряхивания его в среде растворителя (этилового спирта, этилацетата и др.).

Следует помнить, что платиновую и палладиевую чернь нельзя приводить в контакт с такими взрывоопасными смесями, как воздух — метанол, воздух — бензол или воздух — водород. ***Возможен взрыв!***

#### 2. ПОЛУЧЕНИЕ ДВУОКИСИ ПЛАТИНЫ ПО СПОСОБУ АДАМСА

$$H_2PtCl_6 + 6NaNO_3 \longrightarrow Pt(NO_3)_4 + 6NaCl + 2HNO_3,$$
$$Pt(NO_3)_4 \longrightarrow PtO_2 + 4NO_2 + O_2,$$
$$PtO_2 + H_2O \longrightarrow PtO_2 \cdot H_2O$$

Реактивы

Платинохлористоводородная кислота ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) . 3,5 г
Азотнокислый натрий . . . . . 35 г

В фарфоровом тигле (можно из стекла пирекс) растворяют 3,5 г платинохлористоводородной кислоты в 10 мл воды и к раствору прибавляют 35 г кристаллического азотнокислого натрия. Смесь осторожно нагревают горелкой и, перемешивая стеклянной палочкой, выпаривают досуха. После этого температуру постепенно повышают до 350—370°С. Масса расплавляется, выделяются бурые пары окислов азота (*mягаl*), и образуется коричневая окись платины. При возможном вспенивании массы перемешивание необходимо усилить, не прекращая нагревание тигля.* После того как через 15—20 мин выделение газа значительно уменьшится и еще через 15—20 мин совсем прекратится, нагревание тигля следует продолжить еще в течение 30 мин до полного расплавления реакционной массы. Температура при этом достигнет 500—550°С. Такая температура наиболее пригодна для получения катализатора максимальной активности. По окончании расплавления массе дают охладиться, а затем обрабатывают ее 50 мл воды. Получившийся быстро оседающий на дно тигля коричневый осадок окиси платины после трехкратной декантации в тигле переносят на воронку, отмывают на фильтре до полного удаления азотнокислых солей (проба с дифениламином), отсасывают и сушат в эксикаторе до постоянного веса. Полученную окись платины (1,5—1,65 г), представляющую собой тяжелый зернистый коричневый порошок, используют в качестве исходного материала для получения платиновой черни в виде тонкой суспензии. Для этого окись платины, находящуюся в растворителе, применяемом для гидрирования (этиловый спирт, этилацетат, ледяная уксусная кислота), восстанавливают водородом путем встряхивания в «утке» при комнатной температуре.

### 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА СУЛЬФАТЕ БАРИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО 5% ПАЛЛАДИЯ

$$PdCl_2 + 3NaOH + CH_2O \longrightarrow Pd + HCOONa + 2NaCl + 2H_2O,$$
$$Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + 2H_2O$$

Реактивы

Палладий хлористый ($PdCl_2 \cdot 2H_2O$) . . . . . 10,0 г
Гидрат окиси бария ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) . . . . . 126 г

* Если при вспенивании удалить горелку из-под тигля, верхняя часть массы затвердевает и при последующем нагревании может быть выброшена из тигля.

| | |
|---|---|
| Серная кислота (6 н.) | 130 мл |
| Соляная кислота (конц.) | 20 мл |
| Формалин (40%-ный) | 8 мл |
| Едкий натр (30%-ный водный раствор) | 25 мл |

10 г хлористого палладия вносят в смесь 20 мл конц. соляной кислоты и 50 мл воды. Отдельно в 4-литровой колбе, содержащей 1200 мл горячей воды (температура 80° С), растворяют 126 г гидрата окиси бария и при хорошем перемешивании быстро, чтобы получить осадок сернокислого бария в мелкодисперсном состоянии, приливают 120 мл 6 н. серной кислоты, а затем еще некоторое количество ее до кислой реакции (по индикаторной бумажке). К получившейся горячей суспензии сернокислого бария приливают при перемешивании заранее приготовленный раствор хлористого палладия, 8 мл 40%-ного раствора формалина и некоторое количество 30%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции. Осадившийся на сульфате бария палладий продолжают перемешивать еще 5 мин, отстаивают, тщательно промывают вначале декантацией (8—10 раз), а затем на воронке Бюхнера (до 5 раз порциями воды по 250 мл). Далее высушивают полученный катализатор в сушильном шкафу при температуре 80°С и сохраняют в герметически закрытой склянке. Выход катализатора 95—98 г.

Для приготовления палладиевого катализатора вместо сульфата бария можно использовать карбонат бария, получив последний из гидрата окиси бария (152 г) и соответствующего количества соды.

### 4. ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА КИЗЕЛЬГУРЕ, СОДЕРЖАЩЕГО 20% НИКЕЛЯ

$$2Ni(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow (NiOH)_2CO_3 + 4NH_4NO_3 + CO_2 + H_2,$$
$$(NiOH)_2CO_3 + H_2 \xrightarrow[450°C]{} 2Ni + CO_2 + 2H_2O$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Никель азотнокислый ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) | 116 г |
| Аммоний углекислый | 70 г |
| Кизельгур чистый | 100 г |
| Водород из баллона | |

100 г продажного кизельгура, не содержащего окислов железа, растирают в фарфоровой чашке или ступке в течение 30—40 мин с раствором азотнокислого никеля (116 г соли в 160 мл воды) до получения однообразной текучей массы. Последнюю медленно при перемешивании приливают к раствору углекислого аммония (70 г в 400 мл воды). Осадок основного углекислого никеля на кизельгуре фильтруют на воронке Бюхнера, дважды промывают водой порциями по 200 мл, отжимают и су-

шат в сушильном шкафу при температуре 110°С в течение 5—6 ч. Полученный в виде светлозеленых кусочков катализатор хранят в закрытой стеклянной банке. Выход его около 140 г.

При использовании катализатора каждую порцию его восстанавливают водородом в термостойкой трубке при температуре 450°С в течение двух часов, охлаждают и под током водорода (во избежание окисления) переносят в реакционный аппарат, предварительно заполненный углекислотой.

### 5. ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА РАЗЛОЖЕНИЕМ ФОРМИАТА НИКЕЛЯ (катализатор Сабатье)

$$Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow Ni + 3H_2O + CO + CO_2,$$
$$CO + H_2O \rightleftarrows H_2 + CO_2$$

**Реактивы**

Формиат никеля $(Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O)$ . . . . . 63 г

Высокодиспергированный металлический никель получают разложением его формиата при нагревании до 240—250°С в слегка наклонно вставленной в электропечь стеклянной трубке, имеющей над слоем формиата небольшой просвет для прохода выделяющихся при реакции газов ($CO_2$, $CO$, $H_2$ и водяных паров).

В трубку, содержащую 63 г формиата никеля, из баллона через редуктор подают небольшой ток углекислого газа и, постепенно повышая температуру до 240—250°С, ведут разложение формиата, которое начинается при 200°С и заканчивается через 60—80 мин. Полученный катализатор после остывания в токе углекислого газа осторожно переносят в автоклав для гидрирования. Хранить его можно в заполненной углекислотой склянке с хорошо притертой пробкой. Выход катализатора 20 г.

### 6. ПОЛУЧЕНИЕ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА МАРКИ W-6

$$NiAl_2 + 6NaOH \longrightarrow Ni + 2Na_3AlO_3 + 3H_2$$

**Реактивы**

| | |
|---|---|
| Никель-алюминиевый сплав Ренея . . . . | 125 г |
| Едкий натр (х. ч.) . . . . . | 160 г |
| Этанол (ректификат) . . . . . | 550 мл |

В двухлитровую коническую колбу, снабженную термометром и мешалкой из нержавеющей стали, помещают 600 мл дистиллированной воды и 160 г химически чистого едкого натра.

Раствор быстро перемешивают и охлаждают до 50°С в ледяной бане. Затем в течение 25—30 мин маленькими порциями прибавляют к нему 125 г измельченного в порошок и просеянного через сито (35—40 отверстий на 1 см) никель-алюминиевого сплава. Регулируя скорость прибавления сплава к раствору едкого натра и добавляя лед в охладительную баню, поддерживают температуру 50±2°С. После окончания этой операции полученный в виде суспензии катализатор перемешивают и выдерживают при указанной температуре еще 50 мин. Затем промы-

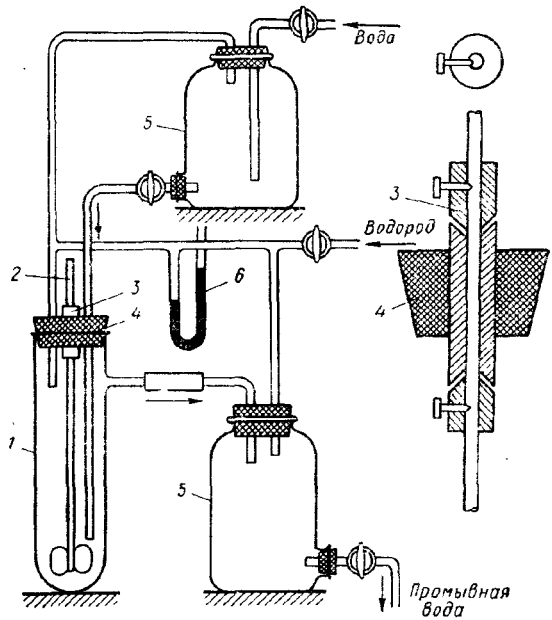



Рис. 22. Прибор для промывания скелетных катализаторов.

вают декантацией тремя порциями воды по 1 л и переносят в прибор для промывания, представляющий собой стеклянную пробирку *1* диаметром около 5 см и высотой 40 см с боковым отводом (рис. 22). Пробирку закрывают резиновой пробкой *4*, прочно закрепляют ее зажимом или проволокой и снабжают мешалкой *2* из нержавеющей стали с газонепроницаемой муфтой *3*. Для создания герметичности два конуса мешалки (верхний и нижний) пригоняют к муфте, смазывая их одной-двумя каплями вязкого масла. Пробирку соединяют с двумя склянками *5* емкостью по 5 л (одна для подачи, а другая для приема воды) и манометром *6*. Все детали прибора соединяют толстостенными резиновыми трубками и закрепляют проволо-

кой, чтобы собранный прибор мог выдержать избыточное давление до 0,5 ат.

После перенесения катализатора из колбы в пробирку ее тщательно герметизируют и склянку *5* заполняют дистиллированной водой. Через трубку для ввода газа подают водород и одновременно через кран выпускают воду из сливной склянки. Затем кран закрывают, а водород подают до тех пор, пока давление в пробирке и промывных склянках не будет примерно на 0,5 ат выше атмосферного. После этого пускают в ход мешалку с такой скоростью, чтобы катализатор находился во взвешенном состоянии на высоте 20 см. Воду подают через суспендированный катализатор со скоростью около 250 мл/мин. Когда напорная склянка станет почти пустой, а сливная — полной, открывают сливной и впускной краны и регулируют ток воды таким образом, чтобы опорожнение и заполнение склянок происходило одновременно, а давление в системе оставалось постоянным. Когда через катализатор будет пропущено около 15 л воды, мешалку останавливают, ток воды прекращают, давление спускают и прибор разбирают. Воду сливают и осадок переносят в сосуд для центрифугирования емкостью 250 мл с налитым в него 95%-ным спиртом (150 мл). Катализатор трижды промывают спиртом порциями по 150 мл при перемешивании, причем после каждого прибавления спирта смесь центрифугируют.

Для получения катализатора максимальной активности все операции следует проводить с максимальной быстротой: от начала выщелачивания сплава до завершения процесса приготовления катализатора должно пройти не более трех часов.

Полученный описанным способом катализатор содержит приблизительно 62 г никеля и 7—8 г алюминия. Объем его составляет около 75—80 мл. В сухом виде на воздухе катализатор чрезвычайно пирофорен: его следует хранить в закрытом заполненном этиловым спиртом сосуде и в холодильнике.

Если промывание вести в отсутствие водорода, получается катализатор несколько меньшей активности. Приготовление его без стадии интенсивной водной промывки приводит к получению катализатора типа W-7.

Никелевые катализаторы марки W-6 и W-7 сохраняют свою активность в течение одного-двух месяцев.

При употреблении катализатор рекомендуется отмерять с помощью чайной ложки, не освобождая его от спирта. Полная чайная ложка содержит примерно 6 г никеля.

## 7. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНОГО СКЕЛЕТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

$$\text{Сплав Деварда (50\% Al, 45\% Cu, 5\% Zn)} \xrightarrow{NaOH} \rightarrow Cu + H_2 + Na_3AlO_3 + Na_2ZnO_2$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Сплав Деварда (размельченный) . . . . . | 60 г |
| Едкий натр (х. ч.) . . . . . | 120 г |
| Этанол (ректификат) . . . . . | 300 мл |
| Ацетон (х. ч.) . . . . . | 600 мл |

В литровый высокий стакан, снабженный мешалкой с двигателем, конструкция которого исключает возможность воспламенения водорода, помещают раствор 120 г едкого натра в 280 мл дистиллированной воды. Охлаждают его до 40—45°С в ледяной бане и небольшими порциями при перемешивании прибавляют 60 г размельченного в фарфоровой ступке и просеянного через сито (35—50 отверстий на 1 см) сплава Деварда, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 50°С. По окончании добавления сплава и прекращения выделения водорода содержимое стакана, перемешивая, нагревают при 50°С в течение 50—55 мин, затем охлаждают, дают осесть выпавшей в осадок меди и большую часть раствора декантируют. Полученный медный катализатор переносят в пробирку высотой не менее 60 см и диаметром 5 см для промывки водой. Вода из напорной бутыли, расположенной выше пробирки, подается ко дну ее и проходит через слой катализатора с такой скоростью, чтобы образовавшееся при токе воды некоторое количество взвеси металлической меди поднялось не выше, чем на 40—45 см. Отработанная вода выводится из пробирки через боковой отвод и поступает в промежуточную склянку для отстаивания уносимой ею взвеси катализатора. Промывка ведется до нейтральной реакции промывных вод (проба на фенолфталеин). Затем катализатор два раза промывают этиловым спиртом (по 150 мл) и три раза сухим ацетоном (по 150 мл). Хранят промытый катализатор в плотно закупоренной склянке, заполненной сухим ацетоном. По внешнему виду он представляет собой очень мелкий порошок темнокрасного цвета с фиолетовым оттенком. Выход катализатора 25—28 г.

### О МЕРАХ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ РАБОТЕ СО СКЕЛЕТНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

В сухом состоянии на воздухе скелетные катализаторы пирофорны, сильно раскаляются и способны зажечь окружающие предметы. Учитывая это свойство, их следует хранить под слоем жидкости (вода, спирт, жидкие углеводороды и др.) и при загрузке в реакционный сосуд вводить во влажном состоянии. Скелетные катализаторы особенно активны в процессах гидрирования при низких давлениях и температурах не выше 100°С. При более высоких температурах и давлениях количество катализатора не должно превышать 5% от количества акцептора водорода. Несоблюдение указанных условий иногда может при-

вести к весьма бурному протеканию реакции и к резкому увеличению давления.

Не следует пользоваться скелетным никелем в растворе с диоксаном при температуре выше 175°С, так как в этом случае реакция может сопровождаться взрывом.

## 8. ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНО-ХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА АДКИНСА

$$\begin{matrix} Cu(NO_3)_2 \\ Ba(NO_3)_2 \\ (NH_4)_2CrO_4 \end{matrix} \longrightarrow \text{Комплексные хроматы} \xrightarrow{\text{Прокаливание}} \begin{matrix} CuO \cdot Cr_2O_3 \\ BaO \cdot Cr_2O_3 \end{matrix}$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Медь азотнокислая ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) . . . . | 218 г |
| Барий азотнокислый ($Ba(NO_3)_2$) . . . . . | 26 г |
| Аммоний двухромовокислый ($(NH_4)_2Cr_2O_7$) . | 126 г |
| Аммиак (25—27%-ный водный раствор) . . | 150 мл |
| Уксусная кислота (10%-ный раствор) . . . | 3,6 л |

Для получения катализатора готовят два раствора. В большой колбе емкостью 3—4 л вначале при нагревании до 70°С растворяют 26 г нитрата бария в 800 мл воды и после растворения добавляют 218 г нитрата меди, перемешивая до полного его растворения. Во второй колбе готовят раствор хромата аммония из 126 г бихромата аммония и 600 мл воды с добавлением 150 мл 27%-ного водного раствора аммиака. Второй раствор медленно, тонкой струей, прибавляют к нагретому первому раствору нитратов, осторожно взбалтывая колбу. В ней выпадает красновато-коричневый осадок смешанных хроматов меди, бария и аммония, который отсасывают и отжимают на воронке Бюхнера, а затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 100°С в течение 10—12 ч. Сухой осадок переносят в две фарфоровые чашки диаметром 10—12 см, покрывают их часовыми стеклами и осторожно, чтобы содержимое не выбросило выделяющимися газами, нагревают в муфельной печи в течение часа при температуре 350—450°С. После окончания разложения солей и охлаждения около 160 г катализатора, получившегося в виде синевато-черной массы, переносят в ступку и растирают в порошок. Для активизации порошок трехкратно (каждый раз по 1200 мл) обрабатывают 10%-ным раствором уксусной кислоты, растворяющим избыточную окись меди. Декантируют и промывают осадок четырьмя порциями воды, не менее чем по 1200 мл каждая. Указанные операции следует проводить непрерывно друг за другом, так как катализатор при стоянии имеет тенденцию образовывать коллоидные растворы. Сырой катализатор после промывки отфильтровывают и отжимают на воронке Бюхнера, высушивают в сушильном шкафу

при температуре 110°С в течение 10 ч и вновь растирают в порошок. В итоге получается 130—140 г тонкого черного порошка, устойчивого по отношению к воздуху и сырости.

Для гидрирования кислородсодержащих непредельных соединений вместо описанного выше медно-хромового катализатора рекомендуется использовать обладающий большей избирательной способностью к этим реакциям цинк-хромовый катализатор, методика приготовления которого аналогична описанной выше.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ
(гидрирование малеиновой кислоты)

$$\begin{matrix} CHCOOH \\ \| \\ CHCOOH \end{matrix} + H_2 \xrightarrow{Pt} \begin{matrix} CH_2COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{matrix}$$

Реактивы

| | | |
|---|---|---|
| Малеиновая кислота | 1,0 | г |
| Этанол (ректификат) | 40 | мл |
| Катализатор — двуокись платины | 0,2 | г |
| Водород электролитический (из газометра) | 3—5 | л |

Установка для проведения гидрирования изображена на рис. 10. «Утка» *2* закрепляется на машине для встряхивания и приводится в движение путем плавного поворота рукоятки автотрансформатора *1* до выходного напряжения 175—180 В, что соответствует приблизительно 500 качаниям в минуту. Подача водорода в «утку» осуществляется с помощью двух газовых бюреток *5*, емкостью 150 мл, снабженных четырехходовым краном *6*, который позволяет заполнять одну из бюреток водородом из газометра *7* при одновременном расходовании водорода из другой. В положении I крана *6* в правую бюретку поступает водород из газометра, а из левой в «утку». При повороте крана *6* на 180° (положение II) левая бюретка наполняется, а правая служит для подачи водорода. В «утку» водород из бюретки поступает при осторожном поднятии уравнительных трубок *4*. Измерение объема водорода в бюретках необходимо производить при совпадении уровней запирающей жидкости в бюретке и уравнивающей трубке при перекрытом кране *6*.

В «утку», содержащую 5 мл этилового спирта, вносят через воронку 0,2 г катализатора (двуокись платины) и смывают его 5 мл спирта. Через систему пропускают около 600 мл водорода

для полного вытеснения воздуха, закрывают «утку» пробкой и проверяют герметичность прибора. Установка считается герметичной, если в течение 5 мин в промывных склянках *3* не появляются пузырьки водорода при открытом кране *6* и поднятой уравнительной трубке *4*. Отмечают уровень водорода в бюретках и время, включают аппарат для встряхивания и в течение 5—10 мин пропускают водород (25—30 мл) для восстановления катализатора. При этом бурая двуокись платины переходит в платиновую чернь:

$$PtO_2 + 2H_2 \longrightarrow Pt + 2H_2O$$

Пока восстанавливается катализатор, в колбочку емкостью 50 мл с притертой пробкой берут навеску малеиновой кислоты (около 1 г с точностью до 0,01 г) и растворяют ее в 20 мл этилового спирта.

После восстановления катализатора останавливают машину для встряхивания и переносят в «утку» раствор малеиновой кислоты, смывая стенки колбочки 5 мл этилового спирта. Не встряхивая «утку», снова вытесняют воздух из системы и закрывают «утку» под давлением водорода. Точно отмечают уровень водорода в бюретках, замечают время и, включив машину для встряхивания, начинают восстановление. Замеряют объем поглощенного водорода через каждые 5 мин после начала гидрирования. Запись в журнале ведут по форме:

| Время, мин | Уровень жидкости в бюретке, мл | Объем водорода, поглощенного за 5 мин, мл | Общий объем поглощенного водорода, мл |
|---|---|---|---|

Восстановление заканчивается через 15—20 мин, поглощение водорода в конце гидрирования не превышает 1 мл/мин. Останавливают машину для встряхивания, открывают кран «утки», снимают ее и отфильтровывают катализатор. (Отработанный катализатор сдается лаборанту.) Фильтрат упаривают до объема 1 мл. Если растворитель выпарить полностью, то полученные кристаллы будут иметь более низкую температуру плавления.

Выпавшие кристаллы отсасывают на фильтре Шотта № 1, промывают 5 мл этилового спирта и хорошо высушивают в вакуумном эксикаторе. Определяют температуру плавления полученной янтарной кислоты. Зная температуру, давление и влажность, подсчитывают расход водорода по формуле

$$V_0 = \frac{V(P - e) \cdot 273}{760(273 + t)},$$

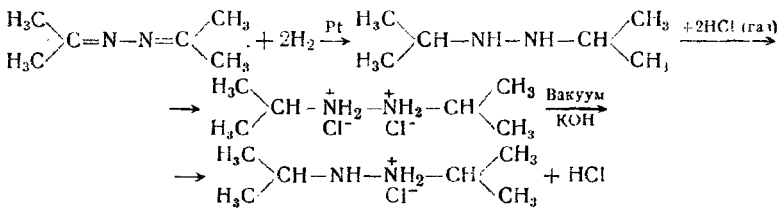
где $V_0$ — приведенный объем; $V$ — измеренный объем водорода, мл; $t$ — комнатная температура, при которой проводится опыт, °С; $P$ — барометрическое давление, мм рт. ст.; $e$ — упругость во-

дяных паров при температуре комнаты, определяется по справочным данным, помещенным ниже:

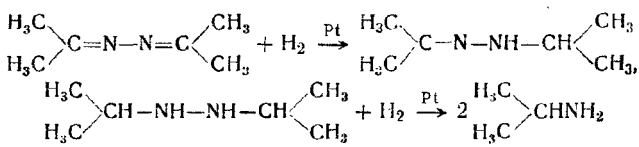
| $t°C$ . . . . . | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $e$, мм рт. ст. | 12,0 | 12,8 | 13,6 | 14,5 | 15,5 | 16,5 | 17,5 | 18,7 | 19,8 | 21,1 |

О полноте процесса гидрирования судят, сопоставляя полученное значение объема водорода с теоретически вычисленным количеством для взятой навески малеиновой кислоты. Выход янтарной кислоты с $t_{пл}=185°C$ равен 0,8—0,9 г, что составляет 80—85% от теоретического.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОХЛОРИДА СИММ.-ДИИЗОПРОПИЛГИДРАЗИНА
(гидрирование диметилкетазина)



Побочные реакции:



### Реактивы

| | |
|---|---|
| Диметилкетазин . . . . . | 5,6 г |
| Водород электролитический . . . . . | 3 л |
| Уксусная кислота, ледяная . . . . . | 30 мл |
| Платиновая чернь (по Вильштеттеру) . . . | 0,4 г |
| Соляная кислота (конц.) . . . . . | 100 мл |

В «утку» для гидрирования (см. рис. 10 и объяснение в тексте предыдущей работы) вливают 5 мл ледяной уксусной кислоты и вносят 0,4 г платиновой черни,* приготовленной восстановлением хлорплатината формальдегидом по Вильштеттеру (с. 163).

Навеску 5,6 г (0,05 моля) свежеперегнанного диметилкета-

* Катализатор хранится в эксикаторе в атмосфере углекислоты. Навеску следует брать быстро, так как на воздухе катализатор разогревается и теряет активность.

зина* смывают в «утку» 25 мл ледяной уксусной кислоты. Продувают установку для гидрирования 0,4—0,6 л водорода, закрывают «утку», включают машину для встряхивания и одновременно начинают отсчет времени и объема идущего на гидрирование водорода. По мере расходования водорода поднимают с помощью специального механизма уравнительную трубку и отсчет объема производят в момент совпадения уровней в бюретке и уравнительной трубке. Измерение объема, идущего на гидрирование водорода, проводят через каждые 10 мин. Во время работы с одной из бюреток вторую заполняют электролитическим водородом из газометра.

Когда скорость гидрирования уменьшится до 1 мл/мин, прекращают подачу водорода и останавливают машину для встряхивания. На гидрирование 0,05 моля кетазина уходит обычно 4 ч (с очень активным катализатором — меньше). Содержимое «утки» фильтруют через бумажный фильтр в стакан на 150 мл. Отфильтрованный катализатор промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и оставляют в эксикаторе. Он может быть повторно использован. Через фильтрат пропускают ток хлористого водорода, полученного нагреванием конц. соляной кислоты. Хлористый водород пропускают до прекращения образования осадка соли. Выпавшие кристаллы дигидрохлорида отсасывают на стеклянном фильтре (№ 1 или 2), переносят шпателем в тарированный стаканчик, взвешивают и помещают в вакуум-эксикатор со щелочью. Через ночь соль взвешивают и еще через сутки опять взвешивают. По достижении постоянного веса определяют температуру плавления полученных кристаллов.

Выход солянокислого симм.-диизопропилгидразина с $t_{пл}$ = 188—189°С составляет 5—6 г (70—80% от теоретического). Литературные данные:** $t_{пл}$ = 195°С.

При оформлении работы вычертите график зависимости объема поглощенного водорода от времени гидрирования (объем водорода приведите к нормальным условиям, учитывая температуру помещения, атмосферное давление и упругость паров воды). Сопоставьте расход водорода с теоретическим и объясните расхождение.

---

* Для получения диметилкетазина 1 моль сернокислого гидразина $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (130,1 г) смешивают с 250 мл воды и постепенно вливают при взбалтывании 105 мл 50%-ного едкого натра. Затем в слегка охлажденный раствор при взбалтывании вводят по каплям 2 моля (116,2 г) ацетона. Оставляют смесь на ночь, после чего отделяют всплывший слой кетазина и добавляют 50 г твердой щелочи. Отслоившийся кетазин сушат твердой щелочью (в течение суток) и перегоняют с дефлегматором; $t_{кип}$ = 131—133° С, $d_4^{20}$ = 0,8389; $n_D^{20}$ = 1,4532; выход 55—60% от теоретического. Долго стоявший препарат перед гидрированием следует перегнать в вакууме водоструйного насоса ($t_{кип}$ = 38° С при 16 мм рт. ст.).

** Тайпале К. А. Каталитическое гидрирование азинов. — Журн. рус. хим. о-ва, 1922, т. 54, с. 638—642.

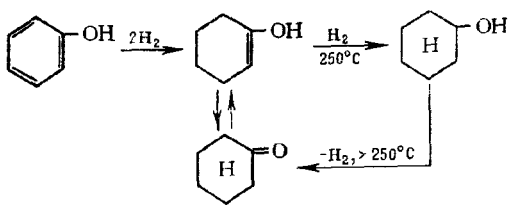
### 3. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОХЛОРИДА СИММ.-ДИ-ВТОР.-БУТИЛГИДРАЗИНА
(гидрирование метилэтилкетазина*)

Гидрируют 7 г (0,05 моля) метилэтилкетазина совершенно так же, как описано выше для диметилкетазина.

Выход солянокислой соли составляет 70—80%, $t_{пл}=146°C$ (с разложением).

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

### 1. ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА ИЗ ФЕНОЛА




Реактивы

| | |
|---|---|
| Перегнанный фенол | 200 г |
| Катализатор — восстановленный никель по Сабатье | 20 г |
| Водород электролитический (из баллона) | |

В автоклав емкостью 0,5 л снабженный якорной мешалкой, последовательно загружают 200 г фенола, пропускают углекислый газ для удаления воздуха и затем высыпают 20 г никелевого катализатора, приготовленного по методике, описанной на с. 166. Собирают автоклав в защитной кабинке, проверяют на герметичность с помощью давления азота (100—120 ат), промывают 2—3 раза водородом и наполняют им до давления 140—150 ат. На загруженный и готовый для ведения процесса автоклав надевают трубчатую печь, вставляют в карман автоклава термопару и включают обогрев. При достижении температуры 100° С включают мешалку и повышают обогрев до 240—250° С. По мере расходования водорода на проходящую в автоклаве реакцию гидрирования (давление в автоклаве быстро снижается до 100 ат) следует подавать водород в автоклав из запасной емкости, поддерживая давление на уровне 150—160 ат. Конец реакции устанавливается по прекращению падения давления. Процесс продолжается 4—5 ч. По окончании обогрев выключают,

* Тайпале К. А., Усачев П. В. Гидрирование кетазинов. — Журн. рус. хим. о-ва, 1930, т. 62, с. 1241—1248.

снимают печь с автоклава, охлаждают его до комнатной температуры, выпускают остаточное давление водорода и разгружают автоклав. Катализатор отделяют от продуктов реакции фильтрованием, а сами продукты подвергают фракционированной разгонке. Фракция циклогексанола собирается при температуре 160—164°С и выход его составляет 160—165 г (80—85% от теоретического). Литературные данные: $t_{пл} = 24°C$, $t_{кип} = 161°C$, $d_4^{20} = 0{,}9624$, $n_D^{20} = 1{,}4650$.

## 2. ПОЛУЧЕНИЕ ВТОР.-БУТИЛОВОГО СПИРТА ИЗ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА И МЕТИЛИЗОБУТИЛКАРБИНОЛА ИЗ МЕТИЛИЗОБУТИЛКЕТОНА

$$CH_3COC_2H_5 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni-скелетн.}} CH_3CH(OH)C_2H_5,$$

$$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2 + H_2 \xrightarrow{\text{Ni-скелетн.}} CH_3CH(OH)CH_2CH(CH_3)_2.$$

Побочные реакции:

$$CH_3CH(OH)C_2H_5 + H_2 \xrightarrow[>200°C]{\text{Ni-скелетн.}} CH_3CH_2C_2H_5 + H_2O,$$

$$CH_3CH(OH)CH_2CH(CH_3)_2 + H_2 \xrightarrow[>200°C]{\text{Ni-скелетн.}} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Метилэтилкетон или метилизобутилкетон | 200 г (125 мл) |
| Катализатор — скелетный никель . . . . . | 5—6 г |
| Водород электролитический (из баллона) | |

В автоклав с магнитной мешалкой емкостью 0,2 л загружают 125 мл высушенного и перегнанного кетона и 5—6 г (примерно одна чайная ложка) скелетного никелевого катализатора, приготовленного по методике, описанной на с. 166. Предварительно катализатор из склянки, где он хранится под слоем спирта, с помощью чайной ложки переносят в маленький стаканчик и отмывают от спирта небольшими порциями гидрируемого вещества. Загрузив автоклав, проверяют его на герметичность азотом (давление 110—120 ат), затем промывают водородом и заполняют им. По достижении давления 100—110 ат автоклав помещают в трубчатую печь для нагревания. При 80—85°С включают магнитную мешалку, температуру поднимают далее до 120—130°С и поддерживают постоянной в течение всего процесса. С началом реакции гидрирования давление водорода в автоклаве быстро падает, но его принудительно поддерживают на заданном уровне (110—120 ат) подачей водорода из баллона или специальной запасной емкости. Процесс гидрирования заканчивается за 15—30 мин. Полученный про-

дукт после остывания автоклава выгружают и разгоняют на колонке.

Выход втор.-бутилового спирта (2-бутанола) с $t_{кип}$ = 98—100° С равен 90—95 г, что составляет 90—95% от теоретического. Литературные данные: $t_{кип} = 99{,}5°$ С, $n_D^{25} = 1{,}3949$.

Выход метилизобутилкарбинола (4-метил-2-пентанола) с $t_{кип} = 129—132°$ С составляет 80—85 г (85—90% от теоретического). Литературные данные: $t_{кип} = 131{,}8°$ С, $n_D^{20} = 1{,}4108$.

### 3. ПОЛУЧЕНИЕ 2-ЭТИЛ-1-ГЕКСАНОЛА ГИДРИРОВАНИЕМ 2-ЭТИЛ-2-ГЕКСЕНАЛЯ

$$C_3H_7CH=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CHO + 2H_2 \xrightarrow{\text{Cu-скелети.}} C_4H_9\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H-CH_2OH$$

Побочные реакции:

$$C_3H_7CH=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}-CHO \xrightarrow{H_2} C_3H_7CH_2\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H-CHO,$$

$$C_4H_9\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H-CH_2OH \xrightarrow{H_2} C_4H_9\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H-CH_3 + H_2O.$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| 2-Этил-2-гексеналь* . . . . . | 100 г (125 мл) |
| Катализатор — скелетная медь . . . . . | 10—12 г |
| Водород под давлением** . . . . . | |

В автоклав емкостью 0,2 л с магнитной мешалкой загружают 125 мл свежеперегнанного 2-этил-2-гексеналя и 10—12 г (2 чайные ложки) отмытого от ацетона скелетного катализатора,

---

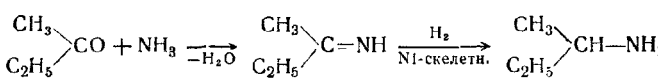
* 2-Этил-2-гексеналь может быть получен с хорошим выходом конденсацией н.-масляного альдегида при 45—50° С в присутствии 15%-ного водного раствора едкого натра (5 мл на 10 г. альдегида). Реакцию ведут в колбе при непрерывном перемешивании в течение 4—6 ч. Для повышения выхода альдегида необходимо после 2-часового перемешивания удалить часть водного слоя и добавить соответствующее количество свежего раствора щелочи. По окончании перемешивания отслоившийся водный слой отделяют, верхний нейтрализуют в делительной воронке 5%-ным раствором серной кислоты, отмывают водой до нейтральной реакции, сушат над сернокислым марганцем и перегоняют при атмосферном давлении в токе углекислоты. Полученную фракцию с $t_{кип} = 167—175°$ С обрабатывают 7%-ным раствором поташа, промывают водой и вновь перегоняют. Собирают фракцию с $t_{кип.} = 172—173°$ С, соответствующую 2-этил-2-гексеналю, с выходом 80% от теоретического. Литературные данные: $t_{кип} = 173°$ С, $n_D^{20} = 1{,}4518$, $d_4^{20} = 0{,}859$.

** Водород подается из специальной запасной емкости под давлением 300 ат.

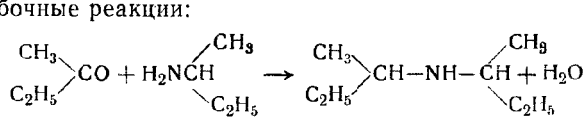
полученного по методике, на с. 168. Автоклав собирают, проверяют на герметичность и создают исходное давление водорода 120—130 ат. Реакция проводится с включенной мешалкой при температуре 180—190°С, давление при этом возрастает до 200 ат и поддерживается во время опыта на этом уровне. Продолжительность гидрирования 40—60 мин. Двойная связь, сопряженная с карбонильной группой, гидрируется полностью, а альдегидная группа в этих условиях восстанавливается на 90—95%. Конец гидрирования устанавливают по прекращению поглощения водорода. Продукт гидрирования выгружают из охлажденного автоклава и подвергают разгонке на колонке. Отбирают фракцию с $t_{кип}$ = 160—170°С, соответствующую предельному альдегиду — 2-этилгексаналю ($t_{кип}$ = 163—165° С, $n_D^{20}$ = 1,4150), и основную фракцию с $t_{кип}$ = 180—186°С, соответствующую 2-этил-1-гексанолу ($t_{кип}$ = 163—165° С, $n_D^{20}$ = 1,4328). Выход первичного спирта 70 г, что составляет 67—70% в расчете на взятый исходный непредельный альдегид.

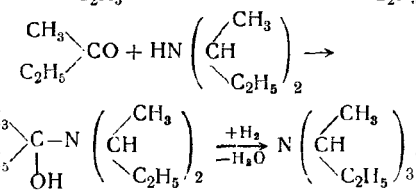
2-Этилгексаналь может быть получен в качестве основного продукта, если процесс гидрирования вести осторожно с расчетным количеством водорода. Этого можно достигнуть и при использовании никель-скелетного катализатора, ведя процесс при 40°С и 60 ат с использованием расчетного количества водорода. Выход 2-этилгексаналя 60 г, что составляет 60—65%.

## 4. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА



Побочные реакции:





Реактивы

| | |
|---|---|
| Метилэтилкетон | 90 мл |
| Жидкий аммиак | 20—30 г |
| Никелевый скелетный катализатор | 6 г |
| Водород электролитический под давлением | 250 ат |

В особый автоклав* емкостью 0,2 л с магнитной мешалкой загружают 75 мл метилэтилкетона ($t_{кип}$ = 78—80°С, $n_D^{20}$ = 1,378) и 6 г (1 чайная ложка) никелевого скелетного катализатора (с. 166), который должен быть предварительно отмыт от спирта тремя небольшими порциями метилэтилкетона. После сборки автоклава в защитной кабине и проверки его на герметичность давлением водорода в 100—150 ат к вентилю автоклава присоединяют небольшой баллончик (емкостью 1—2 л) с жидким аммиаком, из которого в автоклав подают 20—30 г аммиака. Количество аммиака определяют взвешиванием баллончика до и после подачи. Для обеспечения максимального выхода первичного амина жидкий аммиак берут в избытке (не менее 150% по отношению к кетону). Затем создают давление водорода 100—110 ат и включают электрообогрев. При достижении температуры 110—120° С включают мешалку и давление в автоклаве повышается до 200 ат. Восстановительное аминирование метилэтилкетона проводят при 120—130°С и 200 ат в течение 1,5—2 ч. Полученный продукт после остывания автоклава выгружают, отделяют от катализатора фильтрованием, сушат кусочками твердой щелочи (КОН) и разгоняют на колонке. Отбирают фракции: с $t_{кип}$ = 63—70°С (первичный амин) и $t_{кип}$ = 130—138°С (вторичный амин). Выход втор.-бутиламина достигает 50 г (80% от теоретического).

Литературные данные: втор.-бутиламин $t_{кип}$ = 66°С, $n_D^{20}$ = 1,3940, $d_4^{20}$ = 0,724; ди-втор.-бутиламин $t_{кип}$ = 132°С, $n_D^{20}$ = 1,4043, $d_4^{20}$ = 0,783.

### *РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*

#### *Общие руководства*


Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Л., 1959, с. 21—174; 338—438.

Комаревский В. И. Каталитические реакции. Пер. с англ. М., 1960, с. 7—133.

Томас Дж., Томас У. Гетерогенный катализ. М., 1969, с. 332—347.

Эйдус Я. Т. Астехнометрические компоненты каталитических реакций. М., 1975.

Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М., 1968.


#### *Каталитическое гидрирование и аппаратура*


Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Координация и гидрирование на металлах. Алма-Ата, 1975, с. 25—27; 185—187.

Богословский Б. М., Казаков З. С. Скелетные катализаторы,


* Специально оборудованный для проведения реакции с аммиаком, т. е. имеющий обтюраторы и детали ротора из алюминия (вместо меди)

их свойства и применение в органической химии. М., 1957, с. 11—61, 83—87; 99—102.

Корндорф Б. А. Техника высоких давлений в химии. Л., 1952, с. 41—229; 261—281; 290—309; 373—380.

Циклис Д. С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М., 1976, с. 83—84; 128—160; 203—216; 258—277.

*Приготовление катализаторов*

Платиновый катализатор для восстановления. — В кн.: Синтезы органических препаратов. Сб. 1. Пер. с англ. М., 1949, с. 357.

Катализатор хромово-медный. — Там же. Сб. 2, 1949, с. 301.

Никель Ренея (катализатор); палладиевые катализаторы. — Там же. Сб. 4. 1953, с. 349; 409.

# ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ

Существенное изменение энергетических характеристик и электронного строения молекул в электронно-возбужденных состояниях приводит к изменению их реакционной способности. Вследствие этого появляется возможность проводить известные реакции в очень мягких условиях (в отсутствие катализаторов, без применения высоких температур и давления), изменять направление реакций в желаемую сторону и осуществлять реакции, невыполнимые термическим путем принципиально или ввиду больших технических трудностей. Благодаря перечисленным возможностям фотохимические реакции приобретают важное синтетическое значение в лабораторной практике, а некоторые из них — и в промышленном масштабе. В данной главе рассматриваются примеры тех фотохимических реакций, которые могут представить интерес для синтетической органической химии.

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Фотоинициированное химическое превращение веществ происходит только под действием поглощаемого, актиничного, или фотохимически активного света (закон Гротгуса—Дрепера). Обычно возбуждающим является излучение в области 200—700 нм, которое поглощается большинством органических соединений. Энергия, полученная молекулами при поглощении света,—170—590 кДж/моль (40—140 ккал/моль) — часто превышает энергию активации термических («темновых») реакций и энергию диссоциации химических связей.

При фотолизе* вещества X свет может поглощаться непо-

* Фотолиз — химическое превращение под действием света.

средственно молекулами этого вещества (*прямое возбуждение*):

$$X \xrightarrow{h\nu} X^*,$$

где X* — электронно-возбужденное состояние вещества X.

В сенсибилизированных процессах свет поглощается другим содержащимся в реакционной массе соединением — сенсибилизатором. Молекулы последнего, не подвергаясь химическим превращениям, могут передавать полученную электронную энергию молекулам вещества X, которое затем и вступает в реакцию (*физическая сенсибилизация*):

$$Z \xrightarrow{h\nu} Z^*, \quad Z^* + X \longrightarrow Z + X^*, \quad X^* \longrightarrow Y$$

Поглотившая свет молекула может превращаться фотохимически в молекулу соединения Q, которое, взаимодействуя с веществом X в темновой реакции, образует вещество Y, а сенсибилизатор при этом регенерируется (*химическая сенсибилизация*):

$$Z \xrightarrow{h\nu} Z^*, \quad Z^* \longrightarrow Q, \quad Q + X \longrightarrow Z + Y$$

При любом типе превращений каждый поглощенный в первичном акте квант света способен активировать только одну молекулу (закон фотохимической эквивалентности или закон Эйнштейна).

Возникающие при рассмотренных способах инициирования реакций электронно-возбужденные состояния молекул чаще всего реализуются благодаря двум типам электронных переходов. В содержащих гетероатомы (O, N, S) ненасыщенных молекулах, например в карбонильных и гетероциклических соединениях, возможно перемещение электрона с несвязывающей *n*-орбитали, локализованной на гетероатоме, на разрыхляющую $\pi^*$-молекулярную орбиталь $\pi$-электронной системы ($n \rightarrow \pi^*$-переход); при этом возникает возбужденное состояние с $n, \pi^*$-электронной конфигурацией. В молекулах с сопряженными связями, например в полиенах, ароматических и гетероциклических соединениях, электрон с одной из связывающих $\pi$-молекулярных орбиталей может перемещаться на разрыхляющую $\pi^*$-молекулярную орбиталь ($\pi \rightarrow \pi^*$-переход); в результате реализуется возбужденное состояние с $\pi, \pi^*$-электронной конфигурацией. $n, \pi^*$- и $\pi, \pi^*$-электронным конфигурациям отвечают две орбитали, каждая из которых содержит только один электрон, в отличие от основного состояния, имеющего два электрона с антипараллельными спинами на одной орбитали. В соответствии с принципом Паули возможны два вида ориентации спинов для каждой электронной конфигурации. При антипараллельной ориентации суммарный спин равен нулю, а мультиплетность соответствующего электронного состояния равна единице; эти диа-

магнитные состояния называют синглетными и обозначают символом $S$. Параллельная ориентация спинов приводит к суммарному спину, равному единице, и спиновой мультиплетности, равной трем; такие парамагнитные состояния называются триплетными и обозначаются символом $T$. Молекула обладает набором синглетных и триплетных уровней. Повышение энергии состояния обозначается возрастанием цифрового индекса при соответствующем символе $S_n$ или $T_n$ ($S_0$ — основное, т. е. низшее по энергии состояние, $S_n$ ($n = 1, 2, 3 \ldots$) — электронно-возбужденные состояния). При этом триплетное состояние всегда обладает меньшей энергией, чем синглетное той же электронной конфигурации: в соответствии с правилом Гунда в случае нескольких энергетически вырожденных орбиталей более выгодно такое их заполнение, которое соответствует максимальному суммарному спину.

При поглощении света молекула из синглетного основного состояния ($S_0$) переходит, как правило, в возбужденное синглетное, так как согласно правилу спинового отбора ($\Delta s = 0$) переход с изменением спина (например, $S_0 \rightarrow T_1$; $\Delta s = 1$) запрещен. Первоначальный переход в состояние $S_1$ при поглощении света не обязателен: если фотон обладает достаточной энергией, то молекула может перейти в энергетически более высокое состояние $S_n$ ($n = 2, 3 \ldots$). Однако с константой скорости, большей $10^{11}$ $с^{-1}$, т. е. за время, меньшее $10^{-11}$с, осуществляется переход молекулы на уровень состояния, расположенный достаточно близко; подобного рода безызлучательные переходы между двумя электронными состояниями одинаковой мультиплетности называются *внутренней конверсией*. Скорость безызлучательных переходов, приводящих к уровню $S_1$, обычно так велика, что другие физические (а тем более химические) процессы не могут с ними конкурировать. Уровень $S_1$ отделен от основного состояния $S_0$ существенно бо́льшим энергетическим интервалом, чем от уровня $S_2$, и безызлучательный переход с уровня $S_1$ на уровень $S_0$ требует большего времени, чем при дезактивации $S_2 \rightsquigarrow S_1$. Благодаря малой энергетической разности уровней $S_1$ и $T_1$ реализуется переход $S_1 \rightsquigarrow T_1$, хотя он требует изменения спина. Безызлучательные переходы между двумя электронными состояниями различной мультиплетности называются *интеркомбинационной конверсией*. Так происходит заселение уровня $T_1$ при прямом возбуждении (рис. 23). При сенсибилизированном возбуждении поглотившие свет молекулы сенсибилизатора $Z$ могут передавать электронную энергию с уровня $S_1$ на

$S_1$-уровень молекул вещества X (*S*—*S*-перенос), либо передача электронной энергии осуществляется с уровня $T_1$ молекул вещества *Z* на уровень $T_1$ молекул соединения X (*T*—*T*-перенос энергии). Триплет-синглетный перенос энергии, связанный с изменением спина, встречается реже. Необходимое

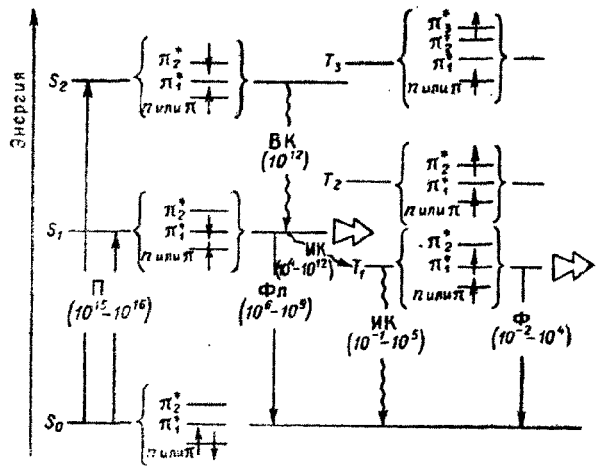



Рис. 23. Электронные состояния, процессы возбуждения и дезактивации для органических молекул

П — поглощение; Фл — флуоресценция, Ф — фосфоресценция, ВК — внутренняя конверсия, ИК — интеркомбинационная конверсия, → — излучательные процессы, ⇝ — безызлучательные процессы, ⟹ — фотореакции (в скобках указаны ориентировочные значения констант скоростей соответствующих процессов, $с^{-1}$).

условие физической сенсибилизации любого вида состоит в том, что энергия электронного возбуждения молекул вещества *X* должна быть меньше или равна энергии возбуждения молекул вещества *Z*: вероятность процесса становится очень малой, если указанная энергия вещества *X* превосходит энергию вещества *Z*. Находясь в низшем электронно-возбужденном состоянии ($S_1$ или $T_1$), молекула теряет электронную энергию, подвергаясь физической дезактивации. Последняя включает уже рассмотренные безызлучательные процессы — внутрен-

нюю конверсию и/или интеркомбинационную конверсию (соответственно $S_1 \rightsquigarrow S_0$, $T_1 \rightsquigarrow S_0$). Дезактивация молекулы может достигаться также посредством излучательных процессов $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ (флуоресценции) и $T_1 \rightarrow S_0 + h_\nu$ (фосфоресценции). Время жизни возбужденного состояния в отсутствие химических превращений с его участием определяется суммой рассмотренных процессов физической дезактивации. Из возбужденных состояний наиболее долгоживущим является состояние $T_1$, на превращение которого в состояние $S_0$ наложен запрет по спину. В связи с этим легче осуществляется и чаще применяется в фотохимии $T$—$T$-перенос энергии, и увеличивается, сравнительно с $S_1$-состоянием, вероятность участия в химической реакции состояния $T_1$. Для органических соединений время жизни состояния $S_1$ находится обычно в пределах $10^{-9}$—$10^{-6}$ с, а состояния $T_1$ — в пределах $10^{-4}$—$10^{2}$ с. Время жизни низших возбужденных $S_1$ и $T_1$-состояний существенно превышает время жизни энергетически более высоких состояний $S_n$ и $T_n$ ($n = 2, 3 \ldots$). Состояния $S_1$ и $T_1$ являются достаточно долгоживущими, чтобы участвовать не только в быстрых физических, но и в медленно протекающих химических превращениях, т. е. в фотохимических реакциях. В случае, если возбужденная молекула подвергается химическому превращению (химическая дезактивация), время жизни возбужденного реакционноспособного состояния становится меньше, чем в отсутствие реакции, и определяется всей совокупностью процессов физической и химической дезактивации. Очевидно, эффективность фотохимической реакции зависит от конкуренции химического процесса с процессами физической дезактивации. Рассмотренные представления о возбуждении молекул и их физической и химической дезактивации поясняет схема на рис. 23, которая упрощена, так как на ней не показаны колебательные уровни каждого из электронных состояний.

Возбужденные молекулы претерпевают химическое превращение в так называемом *первичном фотохимическом акте.* Последующие вторичные реакции являются обычно термическими; в них принимают участие соединения, образовавшиеся в первичных фотохимических процессах.

Эффективность и синтетическая ценность фотохимических реакций определяется не только их химическим выходом, но и квантовым выходом. Квантовый выход, который обозначается символом Ф, представляет отношение числа прореагировавших или образовавшихся молекул к общему числу поглощенных квантов света. Различают квантовый выход первичного фотохимического процесса и полный в зависимости от того, относится он к превращениям в первичном фотохимическом процессе или

к конечному результату инициированной светом реакции. Они могут отличаться ($\Phi_{перв} \geqslant \Phi_{полн}$), так как образовавшиеся в первичном фотохимическом процессе частицы могут, например, рекомбинировать и регенерировать исходное вещество. Для синтетической химии важнее знать полный квантовый выход процесса, а при исследовании механизма процесса существеннее квантовый выход первичного фотохимического акта, поскольку он отражает соотношение процессов химической и физической дезактивации возбужденной молекулы.

Химический и квантовый выходы характеризуют разные стороны фотохимической реакции. Химический выход показывает вклад побочных реакций и конечную эффективность превращения начального вещества в продукт независимо от числа поглощенных квантов света. Квантовый выход позволяет судить о путях расходования энергии электронного возбуждения молекул исходного вещества, оценивая ту его долю, которая затрачивается в фотохимической реакции. В препаративном отношении выгодны фотохимические синтезы с высокими химическим и квантовым выходами. Наиболее экономичны в энергетическом отношении радикально-цепные реакции, в которых квант света в первичном фотохимическом процессе вызывает образование радикала — инициатора цепи. Квантовый выход таких реакций может достигать десятков и сотен тысяч.

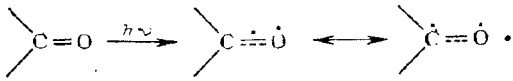
## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### ФОТОЭЛИМИНИРОВАНИЕ

К этому типу реакций можно отнести распад соединений под действием света с элиминированием стабильной молекулы (чаще всего — азота или окиси углерода) и образованием радикальной частицы, которая, подвергаясь дальнейшим превращениям, дает конечные продукты. Типичными примерами таких реакций являются фотохимическое расщепление кетонов и альдегидов, фотораспад азосоединений, ароматических солей диазония, диазосоединений алифатического ряда, кетенов, диазиринов, оксиранов, азидов.

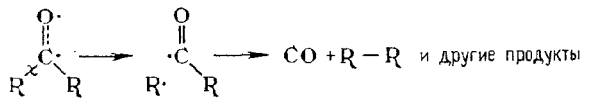
Фоторасщепление карбонилсодержащих соединений. К наиболее изученным из известных процессов фотодиссоциации относятся превращения карбонильных соединений с участием $n, \pi^*$-возбужденных состояний. При возбуждении карбонильного соединения один электрон свободной $p$-электронной пары О-атома (с $p_y$-орбитали) переходит на антисвязывающую орбиталь $\pi$-электронной системы карбонильной группы, которая приобретает таким образом бирадикальный

характер:

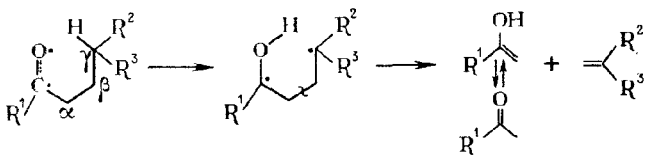


В отсутствие компонента, способного к взаимодействию с образующейся бирадикальной частицей, возможны следующие варианты ее стабилизации.

1. α-Распад по С—С-связи, соседней с карбонильной группой (обычно называемый распадом по Норришу I типа), и последующая стабилизация возникающих при этом новых радикалов:

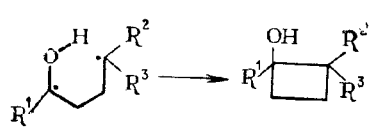



2. Внутримолекулярный отрыв Н-атома из γ-положения и стабилизация нового бирадикала путем распада его на кетон (или енол) и олефин (так называемый распад II типа по Норришу):

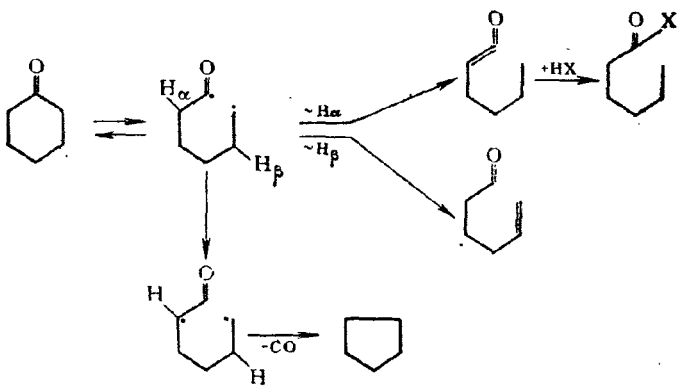


Характер распада определяется структурой карбонильного соединения и стабильностью возникающих радикалов. Так, низшие алифатические и циклические кетоны, не имеющие γ-водородного атома, претерпевают распад I типа; содержащие γ-водородный атом — распад II типа; трет.-бутилкетоны, дающие очень устойчивые радикалы, преимущественно расщепляются по I типу даже при наличии γ-водородного атома; ароматические кетоны фотохимически обычно не расщепляются, а восстанавливаются, захватывая Н-атом от растворителя или вторичного реагента (см. с. 196).

Следует также принимать во внимание и возможность внутримолекулярной циклизации промежуточных бирадикалов с образованием циклобутанолов:

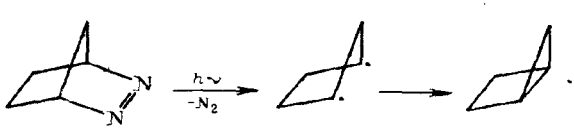


Все упомянутые фотохимические превращения карбонильных соединений, особенно циклоалканонов, имеют препаративное значение. Так, из циклогексанона можно получить циклопентан, ненасыщенный альдегид и кетен (вернее продукт его взаимодействия с каким-либо нуклеофильным реагентом):

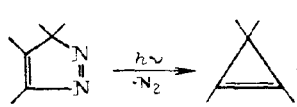



Отметим, что фотолиз циклоалканонов даже при незначительных выходах является важным методом синтеза труднодоступных углеводородов, которые этим путем удается получить в одну стадию.

Фоторасщепление азосоединений имеет препаративное значение для синтеза сильно напряженных углеводородных систем. Так, 2,3-диазабицикло[2,2,1]гепт-2-ен при фотохимическом элиминировании азота дает бицикло[2,1,0]-пентан:

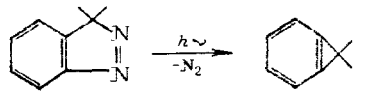



Аналогично протекает фотолиз 3Н-пиразолов с образованием циклопропенов:



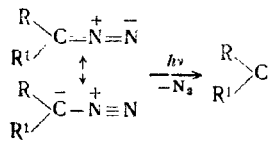

Введение в эту реакцию 3Н-индазолов позволило предложить удобный метод получения производных бензоциклопро-

пена:



Промежуточное образование триплетных бирадикалов убедительно доказано методом электронного парамагнитного резонанса.

Фотодиссоциация алифатических диазосоединений. По-видимому, все реакции алифатических диазосоединений, осуществляемые под действием света и сопровождающиеся элиминированием азота, включают в качестве первичного фотохимического процесса стадию фотодиссоциации возбужденной молекулы:



Образующийся при этом карбен стабилизируется различными путями. Характер разнообразных превращений этой чрезвычайно реакционноспособной частицы определяется множеством факторов: структурными особенностями исходного диазосоединения, природой растворителя, присутствием кислорода в облучаемой реакционной смеси, свойствами второго реагента (см. гл. 1). Следует подчеркнуть, что из всех способов генерирования карбенов фотолиз алифатических диазосоединений занимает особое место, так как позволяет осуществлять реакции с участием карбенов в мягких условиях.

## ФОТОЗАМЕЩЕНИЕ

Из реакций этого типа наибольшую практическую ценность представляют процессы замещения водорода в алифатических соединениях или в алифатической боковой цепи (обычно в α-положении) ароматических веществ — фотохимическое галоидирование, сульфохлорирование и нитрозирование (оксимирование). Общим для них является радикальный механизм (поэтому наличие в реакционной смеси примесей, захватывающих радикалы, нежелательно) и довольно высокие значения квантового выхода (близкие к единице или превышающие ее в случае реализации радикально-цепного процесса).

Фотогалоидирование. Начальным актом введения атомов хлора или брома является возбуждение галоидирующих агентов. Последние поглощают свет не только в УФ, но и в видимой области, поэтому в качестве светового источника наряду с ртутными лампами можно применять и обычные лампы нака-

ливания. Образующиеся при распаде молекул галогена радикалы начинают цепной радикальный процесс; величина Ф при этом может достигать $10^4$—$10^5$:

$$Hal_2 \xrightarrow{h\nu} 2Hal^{\cdot},$$

$$R^1R^2R^3C{:}H + Hal^{\cdot} \longrightarrow R^1R^2R^3C^{\cdot} + HHal,$$

$$R^1R^2R^3C^{\cdot} + Hal^{\cdot} \longrightarrow R^1R^2R^3C{-}Hal,$$

$$R^1R^2R^3C^{\cdot} + Hal_2 \longrightarrow R^1R^2R^3C{-}Hal + Hal^{\cdot} \text{ и т. д.}$$

Фотохимическое галоидирование, в отличие от термического, можно проводить при комнатной и более низкой температурах, благодаря чему подавляются побочные процессы— пиролиз, изомеризация и т. п. С понижением температуры повышается также селективность галоидирования, т. е. в большей степени проявляются различия в реакционной способности атома водорода при первичном, вторичном и третичном углеродных атомах галоидируемого соединения. Так, фотохлорирование пропана при 30° С дает 48% хлористого изопропила, а при —60° С 73%. Селективность фотогалоидирования возрастает и при проведении его в ароматических растворителях или в сероуглероде, образующих с галоген-радикалами π-комплексы. Последние обладают меньшей активностью, а потому и большей селективностью, чем свободные радикалы $Hal^{\cdot}$. При прочих равных условиях бромирование селективнее хлорирования из-за меньшей активности радикалов брома. Избирательность фотогалоидирования увеличивается, если в качестве галоидирующего агента используются вещества со связями S—Hal, N—Hal, O—Hal, например трихлорметансульфонилхлорид $Cl_3CSO_2Cl$, N-бромсукцинимид $(CH_2CO)_2NBr$, трет.-бутилгипохлорит $(CH_3)_3COCl$. Гомолитический разрыв указанных связей инициируют светом ртутных ламп. Образованные таким способом малоактивные радикалы $Hal^{\cdot}$ не присоединяются по кратным связям, что позволяет галоидировать непредельные соединения в аллильное положение.

В промышленном масштабе осуществляют фотохлорирование метана до хлористого метилена, хлороформа и четыреххлористого углерода; хлорированием 1,1-дихлорэтана получают 1,1,1-трихлорэтан; хлорируется также пентановая фракция бензина, подлежащая гидролизу в амиловый спирт. В больших масштабах проводят фотохлорирование и фотобромирование толуола с целью получения моно-, ди- и тризамещенных в боковой цепи продуктов.

Фотохимическое сульфохлорирование проводят действием смеси сернистого ангидрида и хлора на углеводород (обычно $C_{10}$—$C_{15}$) без растворителя (таковым является сам углеводород) или в инертном растворителе, например в $CCl_4$. Квантовые выходы могут достигать значения $10^4$. Схема

процесса близка к схеме фотохлорирования:

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\bullet},$$
$$Cl^{\bullet} + RH \longrightarrow R^{\bullet} + HCl,$$
$$R^{\bullet} + SO_2 \longrightarrow RSO_2^{\bullet},$$
$$RSO_2^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow RSO_2Cl + Cl^{\bullet} \text{ и т. д.}$$

Отличие от других радикальных реакций состоит в том, что при сульфохлорировании никогда не замещается водород при третичном углеродном атоме. Поскольку в процессе возникают радикалы $Cl^{\bullet}$, то возможно протекание конкурентного хлорирования, которое можно частично подавить, если использовать свет не в видимой области, а в ультрафиолетовой; чаще всего применяют свет в области 300—360 нм. Группу $SO_2Cl$ вводят также действием хлористого сульфурила ($SO_2Cl_2$), при этом, чтобы уменьшить образование алкилхлоридов, в реакционную смесь добавляют основания (пиридин или хинолин).

Фотохимическое сульфохлорирование применяют для получения алкилсульфохлоридов—исходного сырья в производстве пластмасс, поверхностно-активных веществ, пенообразователей, антисептиков.

Фотохимическое галоидирование и сульфохлорирование являются типичными радикально-цепными процессами, благодаря чему и возможно достижение столь высоких значений квантового выхода. Его дальнейшее увеличение ограничено обрывом цепей, например при рекомбинации галоген-радикалов и алкильных радикалов:

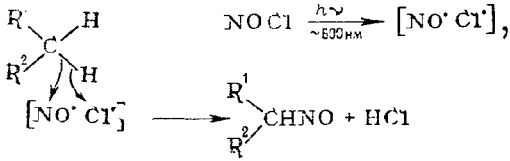
$$Hal^{\bullet} + Hal^{\bullet} \longrightarrow Hal_2,$$
$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \longrightarrow R-R$$

Квантовый выход этих процессов может существенно снижаться и за счет реакций радикальных частиц с примесями — акцепторами радикалов, например с кислородом, фенолом, аминами; в результате образуются менее активные радикалы, которые не способны продолжать цепь:

$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\bullet} \text{ и т. д.}$$

Фотонитрозирование осуществляют чаще всего хлористым нитрозилом в среде нитрозируемого углеводорода, без растворителя. NOCl обладает широкой полосой поглощения в области 250—650 нм, что позволяет использовать для его возбуждения как ультрафиолетовый, так и видимый свет. Полагают, что в зависимости от поглощенной нитрозилхлоридом энергии процесс может осуществляться по двум механизмам. Возбуждение в длинноволновой области приводит к предиссоционному состоянию молекулы NOCl, стабилизированному взаимодействием с молекулами углеводорода. В этом случае процесс осуществляется по четырехцентровой схеме без образова-

ния свободных радикалов:



В более коротковолновой области энергии возбуждения достаточно для полной диссоциации хлористого нитрозила на радикалы $NO^{\cdot}$ и $Cl^{\cdot}$, взаимодействие которых с углеводородом и приводит к его нитрозированию:

$$NOCl \xrightarrow[<500\ нм]{h\nu} NO^{\cdot} + Cl^{\cdot},$$

$$R^1R^2CH_2 + Cl^{\cdot} \longrightarrow R^1R^2CH^{\cdot} + HCl,$$

$$R^1R^2CH^{\cdot} + NO^{\cdot} \longrightarrow R^1R^2CHNO.$$

В обоих случаях нитрозируется преимущественно метиленовая группа. В отличие от фотогалоидирования и фотосульфохлорирования, фотонитрозирование не является цепным процессом — квантовый выход его всегда меньше единицы. Фотолиз в длинноволновой области более благоприятен, поскольку не приводит к загрязнению нитрозосоединения хлорпроизводными, образующимися при побочной реакции:

$$R^1R^2CH^{\cdot} + Cl^{\cdot} \longrightarrow R^1R^2CHCl$$

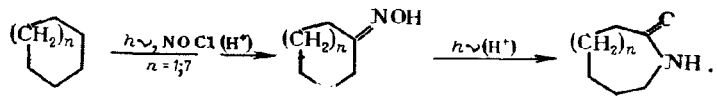
Возникшие нитрозоалканы при наличии геминального с нитрозогруппой атома водорода перегруппировываются в соответствующие оксимы:

$$R^1R^2CHNO \xrightarrow{H^+} R^1R^2C{=}NOH$$

Углеводород перед фотолизом и в ходе его насыщают безводным хлористым водородом, что ускоряет нитрозо-оксимную перегруппировку и приводит к выпадению в осадок хлористоводородных солей оксимов; тем самым конечный продукт предохраняется от нежелательных фотохимических реакций.

Всю совокупность превращений углеводорода в оксим нередко называют фотооксимированием, хотя образование оксима является вторичной, темновой реакцией. Однако именно она в значительной мере обусловливает синтетическую ценность всего процесса в целом, так как получаемые таким путем циклические оксимы далее могут быть превращены в лактамы, которые используются в производстве синтетических волокон. Так, например, получило промышленное значение фотооксимирование

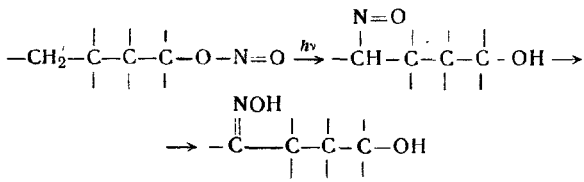
циклогексана и циклододекана:



**ФОТОИЗОМЕРИЗАЦИИ**

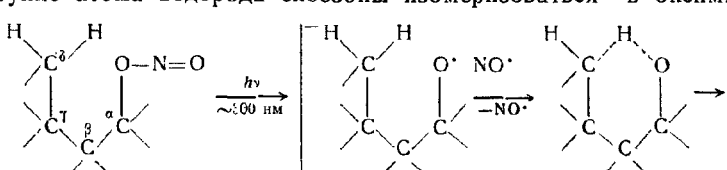
Этот тип превращений включает как реакции структурной изомеризации (которые часто называют перегруппировками), так и геометрической.

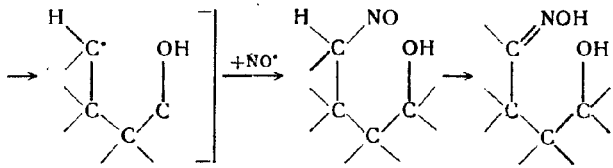
Реакция Бартона, представляющая собой изомеризацию эфиров азотистой кислоты в оксимы, является удобным методом введения в алифатические соединения группы =NOH:



Фотолиз проводят, возбуждая алкилнитриты в их малоинтенсивной ($\lambda_{max}$ 310—390 нм, $\varepsilon$ 60—90) полосе поглощения, отвечающей $n, \pi^*$-переходу. При этом в синглетном возбужденном состоянии происходит гомолитическое расщепление непрочной связи O—NO, энергия диссоциации которой 150—160 кДж/моль (36—38 ккал/моль). Образовавшиеся алкоксильные радикалы способны перегруппировываться через переходное шестичленное циклическое состояние в более устойчивые алкильные радикалы. Возникновение такого переходного состояния требует наличия водородного атома при δ-углеродном атоме. Для систем с жесткой конформацией требуются еще и конформационные предпосылки, а именно кресловидная форма переходного состояния. В случае, если образование последнего по структурным или иным причинам невозможно, соединение в реакцию Бартона не вступает.

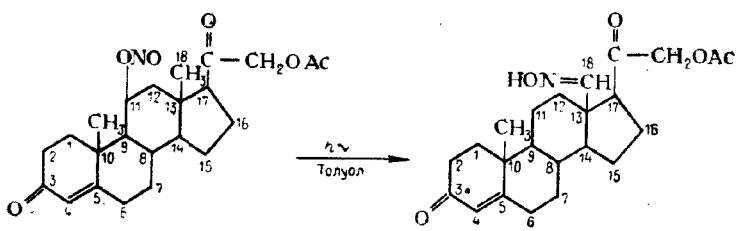
Получившиеся на первой стадии алкильные радикалы рекомбинируют с радикалами ·NO, образуя С-нитрозосоединения; последние при наличии геминального по отношению к нитрозогруппе атома водорода способны изомеризоваться в оксимы:





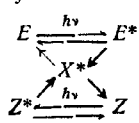
Квантовый выход процесса составляет обычно от нескольких десятых до единицы, возрастая при переходе от первичного ко вторичному и третичному δ-углеродным атомам в исходном эфире азотистой кислоты.

Метод характеризуется достаточно высокими (не ниже 30%) химическими выходами и отличной селективностью, так как позволяет вводить функциональную группу только в δ-положение. Реакция Бартона может идти с относительно простыми соединениями, но с препаративными целями она применяется особенно широко в ряду стероидов, имеющих жесткую структуру с фиксированными в пространстве реакционными центрами. В этом случае метод позволяет вводить дополнительные заместители в достаточно инертные ангулярные С-18 и С-19 метильные группы. Так, фотолиз кортикостеронацетат-11-нитрита, приводящий к 18-оксиму с почти количественным выходом, является частью промышленного синтеза гормона надпочечников:



Кроме получения сложных соединений в ряду стероидов, реакция Бартона используется и для синтеза в ряду терпенов.

*E,Z*-Фотоизомеризация является удобным препаративным методом получения изомеров заданной конфигурации. Чаще всего эта реакция обратима (обратный процесс может быть термическим или фотохимическим). При этом подразумевается, что в обоих направлениях реакция включает образование одной и той же промежуточной частицы:



Энергия активации *E,Z*-изомеризации в случае соединений с двойной углерод-углеродной связью составляет в среднем

189 кДж/моль (45 ккал/моль), для соединений со связью N=N 97 кДж/моль (23 ккал/моль), а для соединений, содержащих связь C=N, она имеет величину менее 84 кДж/моль (20 ккал/моль).

Собственно изменение конфигурации может происходить либо в результате вращения (торсионный, или твист-механизм), которое становится возможным в электронно-возбужденном состоянии при $\pi$, $\pi^*$-возбуждении, либо в результате инверсии (инверсионный механизм) при $n$, $\pi^*$-возбуждении.

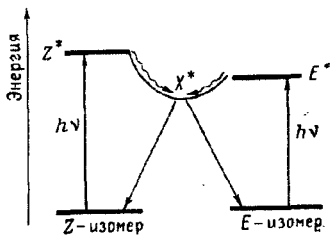
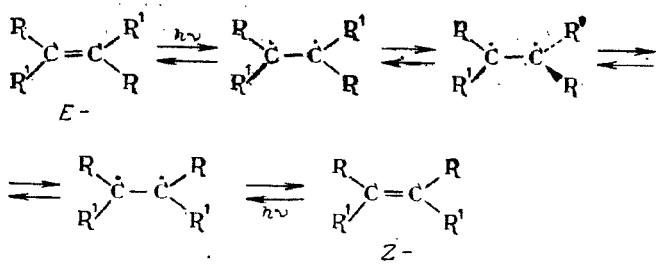


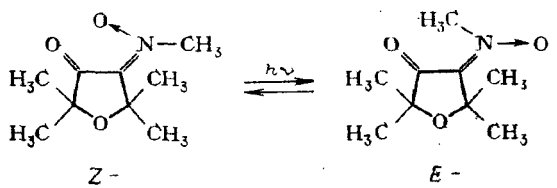

Рис. 24. Энергетическая диаграмма несенсибилизированной фотохимической *E*, *Z*-изомеризации.

Общая диаграмма несенсибилизированной *E*,*Z*-изомеризации представлена на рис. 24. При поглощении света изомерные *E*- и *Z*-соединения переходят в электронно-возбужденные состояния, отличающиеся по энергиям. В возбужденных (как правило, триплетных) состояниях вокруг связи, которая в основном состоянии имела двоесвязанный характер, возможно вращение, обусловливающее взаимные переходы изомеров. В случае олефинов эти взаимопревращения могут быть представлены следующей схемой:




При вращении вокруг центральной связи в каждом возбужденном состоянии наибольшая устойчивость достигается при повороте на 90°, в соответствии с этим и из *Z*, и из *E*-изомера может образоваться одно общее состояние, обозначенное на рис. 24 X*. Обычно *Z*-изомер в возбужденном состоянии обладает более высокой энергией, и превращение $E \rightarrow Z$ требует дополнительных энергетических затрат (в 8—12 кДж/моль, или 2—3 ккал/моль) в отличие от перехода $Z \rightarrow E$. При облучении смеси изомеров наблюдается накапливание *Z*-формы, так как при этом преимущественно возбуждается *E*-изомер, концентрация которого, естественно, при дальнейшем облучении уменьшается. В момент, когда устанавливается постоянное соотношение кон-

центраций *Z* и *E*-изомеров, наступает так называемое *фотостационарное состояние*. Так, с помощью спектроскопии ПМР показано, что при облучении смеси изомерных мононитронов 2, 2, 5, 5-тетраметилтетрагидрофурандиона-3,4 через 30 мин образуется 60% *Z*-изомера, и при дальнейшем облучении содержание изомеров в реакционной смеси не изменяется:



*Z* - *E* -

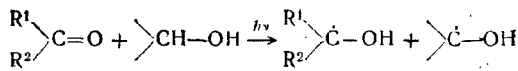
## ФОТОПРИСОЕДИНЕНИЕ

К этому типу фотореакций относятся две группы превращений: 1) реакции, в которых поглощающее свет вещество распадается на радикалы, присоединяющиеся далее к ненасыщенной системе обычным путем (т. е. так, как это происходит в темновых процессах); 2) реакции, в которых исходное ненасыщенное соединение (олефин или кетон) возбуждается и в электронно-возбужденной форме присоединяется к олефину или какой-либо другой ненасыщенной системе с образованием циклических соединений. Механизм подобного рода реакций носит или радикальный характер (тогда образование циклов происходит в результате стабилизации промежуточных бирадикалов) или представляет собой согласованный (в предельном случае синхронный) процесс.

Фотовосстановление. Эти реакции можно рассматривать как присоединение водорода возникающими под действием света радикалами. В применении к кетонам (альдегидам) эта реакция может являться простым и удобным препаративным методом синтеза пинаконов и бензгидролов. Фотопинаконизации подвергаются диарилкетоны, алкиларилкетоны, ароматические альдегиды, а также некоторые алифатические кетоны.

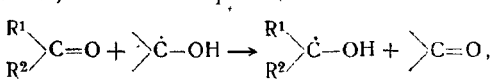
При фотолизе кетоны и альдегиды возбуждают в полосе поглощения карбонильного хромофора, отвечающей $n,\pi^*$-переходу (для несопряженного карбонила $\lambda_{макс}$ 270—300 нм, $\varepsilon$ 5—30; для сопряженного 300—350 нм, $\varepsilon$ 20—200); с этой целью используют чаще всего нефильтрованный свет ($\lambda_{возб}$ 254 нм). Реагентом-донором водорода по отношению к карбонильному соединению могут служить углеводороды (*м*-ксилол > циклогексан > толуол), но чаще используются более активные спирты (вторичные > первичные); углеводороды и спирты являются одновременно и растворителями. В случае малореакцион-

носпособных карбонильных соединений в качестве реагентов применяют амины и амиды:



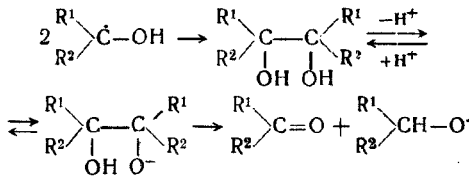
Начальной стадией процесса является фотовосстановление карбонильного соединения, в котором обычно участвует его низшее триплетное состояние. Если оно имеет $n,\pi^*$-характер (как, например, у ацетона, ацетофенона, бензофенона и др.), то восстановление протекает легко. В таком случае энергия возбуждения 290—310 кДж/моль (69—74 ккал/моль) локализуется на карбонильной группе, и отрицательный заряд на кислородном атоме уменьшается, благодаря этому радикалоподобный кислород легко отрывает атом водорода. При сопряжении карбонильной группы в кетоне или альдегиде с достаточно большой $\pi$-электронной системой (например, в 2-нафтальдегиде) низшим оказывается $\pi,\pi^*$-триплетное состояние с энергией 210—250 кДж/моль (50—60 ккал/моль), в котором отрицательный заряд на кислородном атоме лишь несколько уменьшен. Отрыв водорода от углеводородов и спиртов в этом случае осуществляется с малым квантовым выходом, и восстановление протекает лучше при использовании более сильного донора водорода (например, амина). Еще менее реакционноспособны или вообще не восстанавливаются вещества (например, 4-аминобензофенон), низший триплетный уровень которых отвечает состоянию с переносом заряда, — для них характерен высокий отрицательный заряд на кислороде. Фотовосстановление таких соединений следует проводить при их протонировании в кислотно-спиртовых средах или в неполярных растворителях с помощью сильных доноров водорода, когда низшим становится $T_{n,\pi^*}$-состояние.

Отрыв водорода карбонильным соединением в триплетном состоянии приводит к образованию двух кетильных радикалов — из карбонильного соединения ($R^1R^2\dot{C}OH$) и из спирта ($\rangle\dot{C}-OH$). Возникший из спирта кетильный радикал представляет собой активный донор водорода и может восстанавливать кетон (альдегид) в темновой реакции

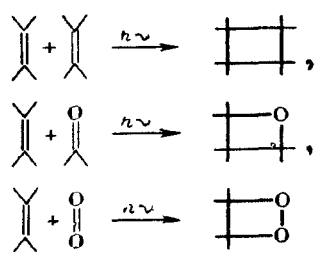


поэтому максимальный квантовый выход фотовосстановления вещества с низшим $T_{n,\pi^*}$-состоянием равен 2; квантовый выход процесса для соединения с низким триплетным $\pi,\pi^*$-состоянием или состоянием с переносом заряда соответственно на один, два или более порядка ниже.

Кетильные радикалы $R^1R^2\dot{C}OH$ димеризуются в пинакон, который и является конечным продуктом процесса (выходы близки к количественному) в кислой, нейтральной или слабощелочной средах. В более щелочных средах (например, при добавлении в реакционный раствор алкоголята натрия) первоначально образовавшийся моноанион бензпинакона гетеролитически расщепляется на кетон и бензгидрол, выход последнего может достигать 80—95%:



Фотоциклоприсоединение относится к реакциям второго типа и является универсальным методом получения различных карбо- и гетероциклов. Наиболее изученными из них и нашедшими широкое применение представляются реакции [2+2]-циклоприсоединения: реакции «димеризации» этиленов с образованием циклобутанов, взаимодействие карбонильных соединений с олефинами, представляющее собой один из основных методов синтеза оксетанов (реакция Патерно—Бюхи), присоединение кислорода к непредельным соединениям, приводящее к диоксетанам:



При возбуждении олефинов исчезает двоесвязанность между центральными С-атомами, и наблюдается поворот заместителей на 90°, фотоциклоприсоединение вследствие этого может быть лишь побочным процессом, сопутствующим *E*, *Z*-изомеризации или безызлучательной дезактивации. Однако, если в циклоалкене вращение заместителей исключается или, по крайней мере, энергетически невыгодно (например, в циклопропенах, циклобутенах, циклопентенах, бициклогептенах), то преобладает циклоприсоединение с образованием четырехчленных циклов.

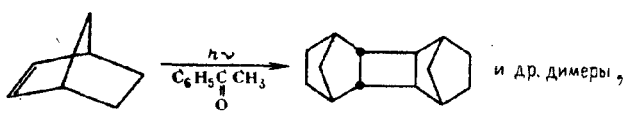
Димеризация олефинов с образованием карбоциклов носит, как правило, согласованный характер и подчиняется правилам отбора Вудворда — Гоффмана. Для образования оксетанов на

основании многочисленных экспериментальных данных принят бирадикальный механизм.

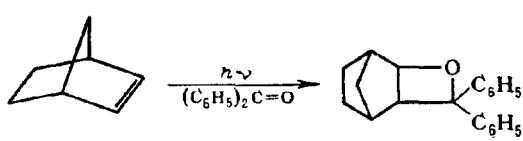
В реакциях циклоприсоединения могут участвовать возбужденные молекулы и в синглетном, и в триплетном состоянии, но вопрос о мультиплетности реагирующих частиц изучен мало.

В случае взаимодействия олефинов с кетонами возможно образование как производных оксетана, так и циклобутановых систем. Для того чтобы направить реакцию в сторону получения оксетанов, следует использовать только такие кетоны, энергия триплетного возбуждения которых ниже энергии триплетного возбуждения олефина (как правило, ниже 294 кДж/моль, или 70 ккал/моль), что позволяет исключить передачу ими энергии электронного возбуждения олефину. При участии в реакции таких соединений, как ацетон или ацетофеион, обладающих высокой энергией триплетного состояния, последние могут играть роль сенсибилизатора, что приводит к преимущественному образованию циклобутановых производных.

Примером влияния характера возбуждения реагирующих молекул на направление реакции может служить облучение норборнена в присутствии ацетофенона и бензофенона. В первом случае наблюдается димеризация



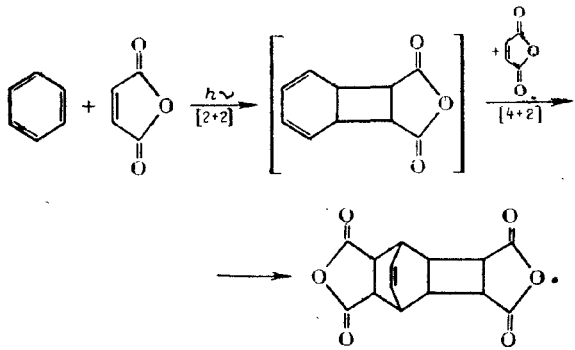

во втором — образуется главным образом оксетан




Полученные результаты легко объяснить с учетом величин энергии триплетных состояний реагирующих молекул. $E_T$ ацетофенона $\approx$311 кДж/моль (74 ккал/моль), т. е. выше, чем у норборнена, а в бензофеноне $E_T$=290 кДж/моль (60 ккал/моль)— ниже. В присутствии сенсибилизаторов с промежуточной энергией триплетного состояния образуются как димеры, так и оксетаны в сравнимых количествах.

Известны многочисленные реакции смешанного [2+2]-циклоприсоединения между различными олефинами, олефинами и ароматическими соединениями, а также α, β-ненасыщенными карбонильными соединениями и олефинами, алкинами или ароматическими соединениями. Например, при фотохимическом взаимодействии бензола с малеиновым ангидридом получается

пентациклический аддукт с выходом 95%:



Исходные соединения образуют уже в основном состоянии обнаруживаемый спектроскопически комплекс с переносом заряда (КПЗ), который легко превращается в конечный продукт при прямом облучении и особенно легко в присутствии триплетных сенсибилизаторов. Первая стадия представленного процесса может быть рассмотрена как фотохимическое [2+2]-циклоприсоединение, а вторая — как термическая [4+2]-реакция.

## ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### ИСТОЧНИКИ СВЕТА

Важнейшими требованиями, предъявляемыми к источникам света для фотохимических синтезов, являются максимальный к.п.д. преобразования электрической энергии в энергию актиничного излучения, компактность и достаточная интенсивность в требуемом диапазоне длин волн. В настоящее время в фотохимии применяются два основных типа источников — газоразрядные лампы и лампы накаливания.

Среди газоразрядных ламп в синтетической органической фотохимии наибольшее использование находят ртутные лампы. Ртутные лампы низкого давления* ($10^{-2}$—$10^{2}$ Па) представляют собой разрядные трубки длиной 20—100 см. При к.п.д. около 20% они сравнительно маломощны — от десятков до нескольких сотен ватт; все они имеют линейчатый спектр. Большая доля излучения (не менее 85%) приходится на свет 254 нм, поэтому такие лампы целесообразно использовать в тех случаях, когда фотохимические реакции инициируются коротковолновым УФ-светом. Ртутные лампы среднего и высокого давле-

* Здесь и далее подразумевается давление рабочего компонента в баллоне лампы.

ния ($10^4$—$10^5$ Па) имеют существенно меньшие размеры (до 20 см), но значительно большую мощность, чем лампы низкого давления, — до 60 кВт, и более высокую светимость. Их основное излучение, в отличие от ртутных ламп низкого давления, находится в средней и длинноволновой ультрафиолетовой и видимой областях спектра. В табл. 17 приведено распределение относительных энергий в излучении ртутных ламп низкого и среднего давления. Введение галогенидов может приводить к увеличению интенсивности излучения в определенной области спектра при сохранении постоянства суммарной мощности излучения. Важным достоинством ртутных ламп низкого, среднего и высокого давления является большой срок их службы (до нескольких тысяч часов) и безопасность в работе.

*Таблица 17*

**Распределение энергии в излучении ртутных ламп низкого и среднего давления***

| Длина волны, нм | Относительная энергия лампы | | Длина волны, нм | Относительная энергия лампы | |
|---|---|---|---|---|---|
| | низкого давления | среднего давления | | низкого давления | среднего давления |
| 224 | — | 14,0 | 280 | 0,02 | 9,3 |
| 232 | — | 8,0 | 289 | 0,04 | 6,0 |
| 236 | — | 6,0 | 297 | 0,20 | 16,6 |
| 238 | — | 8,6 | 302—303 | 0,06 | 23,9 |
| 240 | — | 7,3 | 312—313 | 0,60 | 49,9 |
| 248 | 0,01 | 8,6 | 334 | 0,3 | 9,3 |
| 254 | 100,0 | 16,6 | 365—366 | 0,54 | 100,0 |
| 257 | — | 6,0 | 404—408 | 0,39 | 42,2 |
| 265 | 0,5 | 15,3 | 436 | 1,00 | 77,5 |
| 270 | — | 4,0 | 546 | 0,88 | 93,0 |
| 275 | 0,03 | 2,7 | 577—579 | 10,14 | 76,5 |

* Данные для ламп фирмы Hanovia (США): SC-2537 – низкого давления, мощность 30 Вт и 673-А—среднего давления, 550 Вт. В СССР изготовляются близкие им по спектральным характеристикам лампы БУВ (низкого давления) и ПРК, ДРЛ, ДРТ, (среднего давления).

Ртутные лампы сверхвысокого давления (больше $10^5$ Па) обладают мощностью до нескольких кВт и по сравнению с рассмотренными выше имеют максимальную светимость. В их спектре кроме линий содержится и непрерывное излучение. Эти лампы обычно используются в том случае, когда для возбуждения нужен свет с длиной волны больше 300 нм.

Кроме ртутных в фотохимии применяются и другие газоразрядные лампы, например ксеноновые сверхвысокого давления, дающие сплошной спектр в длинноволновой ультрафиолетовой, видимой и ИК-областях спектра; их свет по спектральному составу наиболее близок к солнечному. Недостатками ртутных и ксеноновых ламп сверхвысокого давления являются небольшой срок их эксплуатации (несколько сотен часов) и

взрывоопасность. Ксеноновые лампы, кроме того, требуют особенно хорошего охлаждения и водяного светофильтра, чтобы предохранить облучаемый раствор от нагревания мощным ИК-излучением.

В видимой области из газоразрядных ламп может использоваться натриевая лампа, излучающая почти монохроматический свет с длиной волны 589 нм.

Газоразрядные лампы подключаются к сети через специальное пуско-регулирующее (питающее) устройство. Оно обеспечивает включение лампы и затем переключение напряжения с пускового на рабочее.

Из ламп накаливания чаще всего применяют вольфрамовые и галогеновые (вольфрамовые с добавкой галогена), мощность которых может быть доведена до нескольких кВт. Основная доля их излучения приходится на ИК-составляющую, тем не менее они способны достаточно эффективно инициировать реакции светом в области 400—800 нм.

Актиничный свет. Источники монохроматического или близкого к нему света в фотохимии сейчас используются редко — это лишь ртутные лампы низкого давления ($\lambda_{макс}$ 254 нм) и натриевые лампы ($\lambda_{макс}$ 589 нм). Остальные источники обладают полихроматическим излучением. Любое выделение света (ограничение спектральной области излучения) связано с потерями энергии, поэтому в препаративных органических синтезах желательно использовать излучение источника в области поглощения веществом фотохимически активного света полностью — без фильтрации, тогда использование актиничного света будет максимальным. Действительно, выделение света при проведении фотохимических реакций в синтетических целях практически не применяется, и облучение проводят, используя полный спектр излучения источника.

Выделение света все же производят в исключительных случаях, например, когда требуется подавить протекающие под действием излучения иного спектрального состава, чем для осуществляемого процесса, конкурентные реакции исходного вещества или предотвратить фотохимические превращения целевого продукта, инициируемые светом, который не поглощается исходным соединением. Но и тогда, чтобы не было больших потерь световой энергии, в качестве возбуждающего используют свет в широком интервале длин волн. Для этой цели можно применять изготавливаемые из особых сортов стекла широкополосные светофильтры (пластины небольшого размера, максимально 10×10 см). Однако при проведении фотолиза в погружном варианте они неприемлемы, поэтому значительно чаще используют жидкостные светофильтры и материал фотохимического реактора или оптической системы светового источника (табл. 18).

*Таблица 18*

**Прозрачность некоторых материалов и жидкостных светофильтров**

| Материал (светофильтр) | Толщина, мм | Область пропускания, нм |
|---|---|---|
| Кварцевое стекло особо чистое, тип I | 5 | >190 |
| Стекло термостойкое | 2 | >310 |
| Полиметилметакрилат | 2,5 | >310 |
| Вода | 20 | >190 |
| Водные растворы | | |
| 1,75 М $NiSO_4$ + 0,5 М $CoSO_4$ | 10 | 300—400 |
| 0,16 М $CuSO_4$ + 1,2 М $NiSO_4$ + 2,13 М $CoSO_4$ + + 0,42 М $KNO_3$ | 10 | 320—370 |
| 1 М $NaNO_2$ | 20 | >400 |
| 1 М $K_2Cr_2O_7$ | — | >500 |

## РЕАКТОРЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ФОТОЛИЗА

Особенности конструкции фотохимических реакторов и методика проведения фотолиза определяются необходимостью обеспечить наиболее полное поглощение актиничного излучения.

При фотохимических синтезах в жидкой фазе сравнительно редки случаи, когда роль растворителя выполняет реагент. Почти всегда фотолиз проводят в инертном растворителе, который не должен поглощать фотохимически активный свет; реагирующие вещества также не должны содержать поглощающих актиничный свет примесей.

Органические вещества с достаточно высокими молярными коэффициентами экстинкции ($10^2$—$10^4$), находящиеся в реакционных растворах в концентрациях $10^{-3}$—1 М, в соответствии с законом Бугера — Беера практически полностью поглощают актиничный свет в обращенном к источнику излучения тонком слое раствора (обычно толщина такого слоя составляет от десятой до нескольких миллиметров). Именно в нем и происходит главным образом убыль исходного вещества в фотохимической реакции и при значительных квантовых выходах довольно быстро. Для повышения эффективности фотолиза необходима скорейшая замена в светопоглощающем слое прореагировавшего вещества исходным, что достигается интенсивным перемешиванием реакционного раствора, которое к тому же снижает локальный нагрев реакционной смеси за счет поглощения ИК-составляющей светового потока. Нагрева реакционной смеси можно избежать, применяя, кроме перемешивания, охлаждающие рубашки. С помощью перемешивания удается также удалять из реакционного слоя конечные продукты, которые могут замедлять фотохимический процесс в случае поглощения ими актиничного света. Однако лучше вообще выводить такие про-

дукты из сферы реакции, например, отфильтровывая выпадающие в осадок образующиеся соединения и затем вновь продолжая фотолиз.

Давно используются и являются наиболее простыми по конструкции фотохимические реакторы с наружным облучением, когда световой источник находится вне реакционного сосуда на некотором расстоянии от него. Реакционный сосуд или источник света (рис. 25) снабжают охлаждающей рубашкой; используется чаще всего водяное охлаждение. Выделить свет можно с помощью стеклянных светофильтров, помещаемых между источником света и реакционным сосудом, или посредством жидкостного светофильтра, прокачиваемого через охлаждающую рубашку. Этот способ облучения целесообразно применять в том случае, если осуществлению других вариантов препятствуют большие габариты ртутных ламп низкого давления или взры-

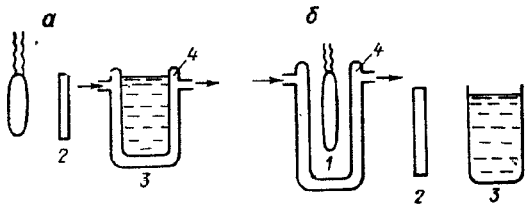



Рис. 25. Схемы установок для фотолиза с наружным облучением и охлаждением реакционного сосуда (*а*) или лампы (*б*)

*1* — источник света; *2* — светофильтр; *3* — сосуд с реакционным раствором; *4* — охлаждающая рубашка (холодильник).

воопасность ламп сверхвысокого давления, вследствие чего они должны помещаться в стальной кожух с кварцевым окном.

Существенным недостатком реакторов с наружным облучением является использование только части света источника, причем освещенность реактора с увеличением расстояния от лампы уменьшается пропорционально квадрату этого расстояния, а на близких расстояниях при косых углах падения света становятся заметными потери за счет отражения. С целью повышения скорости реакций в реакторах с наружным облучением иногда вокруг реакционного сосуда устанавливают несколько световых источников.

Значительно эффективнее используется световая энергия источника в реакторах с погружными лампами, в которых почти весь свет источника проходит сквозь реакционный раствор (рис. 26). Лампа помещается в охлаждающую рубашку; используется, как правило, водяное охлаждение. Реакционную массу можно дополнительно охлаждать при помощи второй рубашки снаружи реакционного сосуда. Внутренняя рубашка чаще всего изготавливается из кварца. Выделения определенной спект-

ральной области излучения можно достичь использованием внутренней рубашки из термостойкого или какого-либо другого специального сорта стекла, а также прокачиванием через внут-

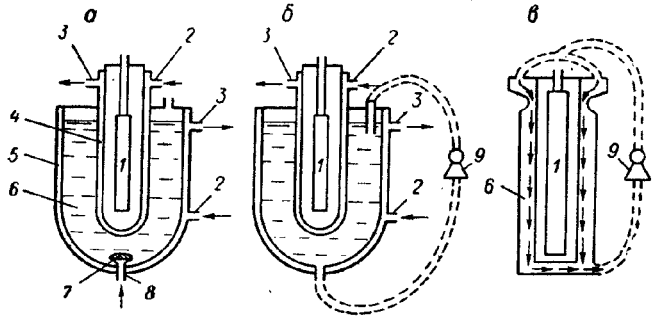



Рис. 26. Реакторы с погружными лампами с перемешиванием (*а*), проточного типа (*б*), пленочный (*в*)

*1* — источник света; *2* и *3* — штуцеры для ввода и вывода воды; *4* — внутренняя охлаждающая рубашка; *5* — внешняя охлаждающая рубашка; *6* — реакционный раствор; *7* — пористая пластинка; *8* — штуцер для ввода газа; *9* — насос.

реннюю рубашку жидкостного светофильтра. Перемешивание мешалками обычного типа затруднительно из-за небольшой толщины реакционного слоя. Лучше всего осуществлять перемешивание струей инертного газа (аргона, гелия), вводя его снизу через пористую пластинку (см. рис. 26, *а*). Если кислород не влияет на протекание фотохимической реакции, то можно барботировать воздух. При использовании реакторов проточного типа, рециркуляция реакционного раствора с помощью насоса обеспечивает постоянное его обновление в границах светопоглощающего слоя (см. рис. 26, *б*).

Поскольку фотохимические реакции проходят главным образом в тонком слое, целесообразно применять пленочные реакторы, в которых реакционная смесь стекает по стенке кварцевой или стеклянной трубки, расположенной концентрически около источника света. Вытекающий из реактора раствор поднимается насосом и снова вводится в реактор (рис. 26, *в*).

## ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Синтезы проводят в установке, изображенной на рис. 27. Выполнение работ разрешается только после ознакомления со специальной инструкцией по технике безопасности при работе с фотохимической аппаратурой.

Перед началом работы заполняют реакционный сосуд раствором не более, чем на 2/3 объема, и помещают в ячейку защитного кожуха. В кварцевый холодильник с помещенной в не-

го ртутной лампой подается ток воды, после чего с помощью пуско-регулирующего устройства включают лампу. По окончании фотолиза выключают лампу, затем ток воды в холодильнике и, вынув из кожуха реакционный сосуд, обрабатывают реакционную смесь.

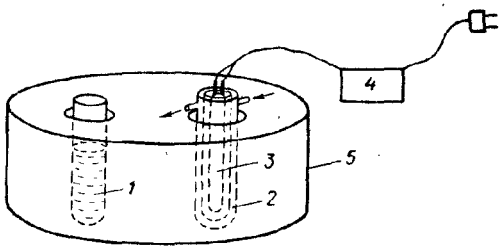
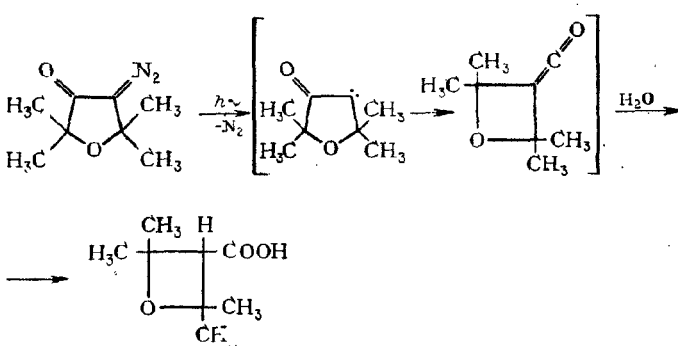



Рис. 27. Прибор для проведения фотохимических синтезов

*1* — сосуд с реакционным раствором; *2* — охлаждающая рубашка из кварцевого стекла (холодильник), подключаемая к водопроводному крану; *3* — ртутно-кварцевая лампа среднего давления «ДРЛ-400»; *4* — пуско-регулирующее устройство «ПРУ»; *5* — защитный металлический кожух.

## 1. ПОЛУЧЕНИЕ 2, 2, 4, 4-ТЕТРАМЕТИЛОКСЕТАН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



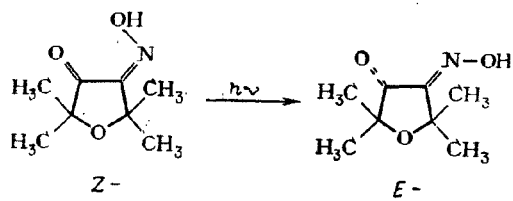

Реактивы

| | |
|---|---|
| 4-Диазо-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранон-3* | 0,5 г |
| Диоксан | 90 мл |
| Этиловый спирт | 5 мл |

* Коробицына И. К., Родина Л. Л Синтез диазокетонов ряда фуранидина. — Журн. общ. химии, 1964, т. 34, с. 2851.

Раствор 0,5 г 4-диазо-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранона-3 в 90 мл диоксана, очищенного от перекисей*, и 1 мл воды облучают в кварцевой пробирке, снабженной отводом для сбора газа, в течение 3-х часов ртутной лампой среднего давления мощностью 400 Вт. Растворитель удаляют в вакууме водоструйного насоса. Выпавший бесцветный осадок перекристаллизовывают из минимального количества этилового спирта. Выход 2,2,4,4-тетраметилоксетан-3-карбоновой кислоты более 90%; $t_{пл}$ = 114—115°С. По литературным данным $t_{пл}$ = 114—115°С.

### 2. ПОЛУЧЕНИЕ *Е*-ИЗОМЕРА 4-ИЗОНИТРОЗО-2, 2, 5, 5-ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАГИДРОФУРАНОНА-3



*Z*- *E*-

Реактивы

| | |
|---|---|
| *Z*-изомер 4-изонитрозо-2, 2, 5, 5-тетраметилтетрагидрофуранона-3** | 0,5 г |
| Ацетон (ос. ч.) | 90 мл |

Раствор 0,5 г *Z*-изомера 4-изонитрозо-2, 2, 5, 5-тетраметилтетрагидрофуранона-3 ($t_{пл}$ = 139—141°С) в 90 мл ацетона облучают в пирексовой пробирке в течение 30 мин ртутной лампой среднего давления (400 Вт). После удаления растворителя в вакууме водоструйного насоса выпадает бесцветный осадок *Е*-изомера с $t_{пл}$ = 80—81°С. Выход количественный. По литературным данным $t_{пл}$ = 79—80°С.

### 3. СИНТЕЗ БЕНЗПИНАКОНА

$$2\,(C_6H_5)_2C{=}O + (CH_3)_2CHOH \xrightarrow{h\nu} (C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2 + (CH_3)_2C{=}O$$

Реактивы

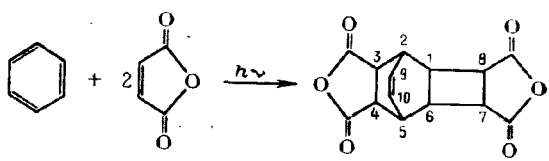
| | |
|---|---|
| Бензофенон | 15 г |
| Изопропиловый спирт (х. ч. или ч. д. а.) | 85 мл |
| Бензол | 100 мл |
| Бензиновая фракция ($t_{кип}$ = 90—100°С) | 40 мл |
| Ледяная уксусная кислота | 0,1 мл |

* Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Изд. 2-е. Вып. I—II. М., 1961, с. 64.

** О синтезе исходного см. статью Л. Л. Родиной и др. в списке указанной литературы.

Смешивают 15 г перекристаллизованного из этилового спирта бензофенона, 1 каплю ледяной уксусной кислоты* и 85 мл изопропилового спирта, нагревают до 45°С до растворения. По охлаждении до комнатной температуры смесь помещают в круглодонную стеклянную колбу объемом 100 мл и облучают в течение 3 ч; в процессе фотолиза начинают выделяться кристаллы бензпинакона. Когда фотолиз закончится,** помещают стакан с реакционной смесью в ледяную баню и выпавший кристаллический продукт отфильтровывают. Выход бензпинакона с $t_{пл}$ = 187—188°С составляет 14,1—14,2 г (93—94%). Окончательно его очищают растворением в 100 мл горячего бензола, раствор фильтруют в горячем состоянии и добавляют к фильтрату 40 мл горячей бензиновой фракции, охлаждают раствор в ледяной бане и выпавший осадок отфильтровывают. Получают 12,9—13 г (85—86%) бензпинакона с $t_{пл}$ = 188—189°С (с разложением).

## 4. ПОЛУЧЕНИЕ АДДУКТА БЕНЗОЛА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ



Диангидрид трицикло[4,2,2,$0^{2,5}$]-9-децен-3,4,7,8-тетракарбоновой к-ты

### Реактивы

| | |
|---|---|
| Малеиновый ангидрид | 10 г |
| Бензофенон | 2 г |
| Бензол | 150 мл |

Раствор 10 г малеинового ангидрида и 2 г бензофенона*** в 150 мл бензола, перегнанного над натрием, облучают в течение 3 ч в токе аргона или азота в пробирке из пирекса светом ртут-

---

* Больше одной капли уксусной кислоты не использовать. Добавляется для того, чтобы подавить разложение бензпинакона на бензофенон и бензгидрол.

** При барботировании в реакционную смесь во время фотолиза азота или аргона время реакции сокращается, так как удаляется кислород, ингибирующий реакцию.

*** Чистоту используемых реагентов следует предварительно проверить с помощью хроматографирования в тонком слое на пластинах Silufol $UV_{254}$ (элюент — гексан) и в случае присутствия примесей перекристаллизовать из лигроина.

ной лампы среднего давления (450 Вт). Выпавший осадок отфильтровывают. Выход аддукта 4,5 г (36%); $t_{пл}$ = 350—355°С. Литературные данные: $t_{пл}$ =350—355°С.

### *РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*


*Общие руководства*

Турро Н. Молекулярная фотохимия. Пер. с англ. М, 1967; гл. 1, 6—10.

Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. Пер. с нем. М., 1963. 443 с.

Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г. О. Беккера. Пер. с нем. Л., 1976; гл. 1, 6—12.

*Получение 2,2,4,4-тетраметилоксетан-3-карбоновой кислоты*

Коробицына И. К., Родина Л. Л. Реакции диазокетонов ряда фуранидна. — Журн. орг. химии, 1965, т. 1, с. 932—935.

*Получение Е-изомера 4-изонитрозо-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранона-3*

Родина Л. Л., Королева Л. В., Коробицына И. К. Стереоизомерные α-кетоксимы ряда тетрагидрофурана и их расщепление по Бекману. — Журн. орг. химии, 1970, т. 6, с. 2336—2341.

*Синтез бензпинакона*

Синтезы органических препаратов. Сб. 2. Пер. с англ. М., 1949, с. 96.

*Получение аддукта бензола с малеиновым ангидридом*

Введение в фотохимию органических соединений / Под ред. Г. О. Беккера. Пер. с нем., Л., 1976, с. 254.

# I. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЛАНИРОВАНИИ СИНТЕЗОВ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Многостадийные синтезы сложных соединений осуществляются по заранее составленному плану. Задача составления плана синтеза может оказаться относительно простой, если исходные вещества и реакции, связывающие их в целое соединение, очевидны из структуры молекулы. Одним из примеров таких соединений может быть какой-либо новый полипептид. Хотя синтезировать это вещество сложно, составить план синтеза, т. е. определить последовательность реакций, ведущих от индивидуальных аминокислот к заданному полипептиду, относительно легко по аналогии с планом синтеза другого, близкого по строению полипептида, синтезированного ранее. В подобных случаях задача планирования сводится к отысканию в литературе общих методов получения данного класса соединений, способов синтеза конкретного вещества или методики проведения определенного типа реакций. Правила поиска в литературе этих сведений описаны в руководствах по пользованию химической литературой.*

Более сложной задачей является разработка пути синтеза такого соединения, которое просто по аналогии с другими веществами получено быть не может. Здесь полезно знание определенных правил и приемов составления схем синтеза. Эти правила, составляющие основу так называемого *«молекулярного дизайна»* (synthesis design), были впервые сформулированы в 1967—1971 гг. в работах Кори и его учеников, причем имелось в виду использование электронно-вычислительных машин для обработки необходимой информации. Большой и оригинальный вклад в решение проблемы планирования синтеза сложных веществ внес Хендриксон. Вариант Хендриксона предполагает возможность построения плана синтеза и без использования ЭВМ. В настоящее время молекулярный дизайн вырос в отдельную главу органической химии, ознакомление с которой предполагает усвоение некоторых новых понятий и терминов.

Необходимым условием успешного поиска путей многостадийного синтеза заданного соединения явилась классификация и систематизация реакций сообразно потребностям молекулярного дизайна. Все синтетически важные реакции оказалось целесообразным разделить на классы в соответствии с тем, какие изменения в углеродном скелете и в функциональных группах исходного вещества влекут они за собой, какой скелет и какие функции приобретает при этом продукт реакции. Можно выделить три класса: реакции удлинения углеродной цепи — так называемые *конструктивные* реак-

---

* См., например, книгу В. М. Потапова и Э. К. Кочетовой «Химическая информация. Что, где и как искать химику в литературе». М., 1978. 304 с.

ции, реакции укорочения углеродной цепи и реакции введения, удаления и взаимопревращения функциональных групп. Следует отметить, что в молекулярном дизайне вводится новое определение функциональной группы, отличное от традиционного: *функциональной группой* называют гетероатом или гетероатомную группу, связанную с углеродом простой или кратной связью, а также углерод-углеродные кратные связи. Согласно этому определению в кетонах, например, функциональной группой по терминологии молекулярного дизайна является не карбонильная группа, C=O, а лишь двойная связь с кислородом, =O. Аналогично в нитрилах такой группой является ≡N. В олефинах каждый из двоесвязанных углеродных атомов несет по одной функциональной группе — *p*-орбитали. Функциональные группы сравнительно легко превращаются друг в друга, поэтому на начальных стадиях планирования достаточно знать, что в некотором положении целевого или исходного соединения такая группа есть, а указывать ее конкретный характер нет необходимости.

Для синтеза сложных соединений из более простых наибольшее значение имеют *конструктивные реакции*. Конструктивные реакции в свою очередь можно разбить на 4 группы.* Первая, самая большая и важная группа, включает ионные взаимодействия, при которых одна органическая молекула выступает как *нуклеофильная*, а другая — как электрофильная частица. Некоторые ионные реакции представлены в табл. I, где электрофилы расположены по горизонтали, а нуклеофилы — по вертикали, а на пересечении граф помещены фрагменты структуры с теми функциональными группами, которые создает конструктивная реакция между соответствующими партнерами. Пустые клетки отвечают неизвестным или малоупотребительным реакциям. Ионные реакции могут осуществляться как меж-, так и внутримолекулярно. В последнем случае они приводят к образованию циклов.

Вторая группа конструктивных реакций состоит из реакций циклоприсоединения. Сюда входят реакции диенового синтеза, реакции присоединения карбенов по кратным связям, фотодимеризация олефинов с образованием производных циклобутана.

Третью группу составляют некоторые синтетически важные перегруппировки, а четвертую — окислительно-восстановительные реакции типа синтеза пинаконов из кетонов или бензоиновой конденсации.

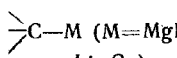
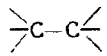
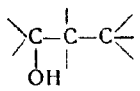
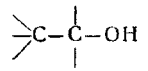
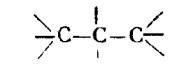
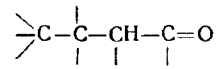
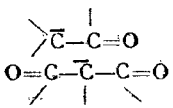
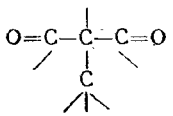
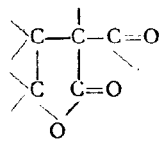
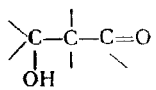
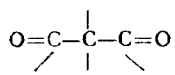
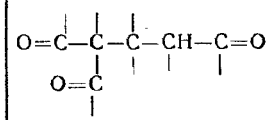
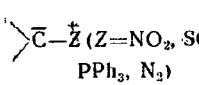
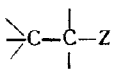
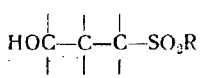
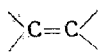
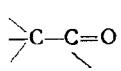
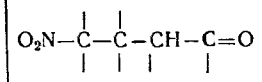
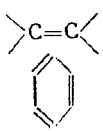
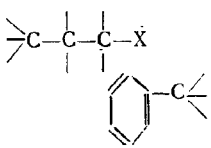
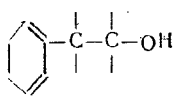
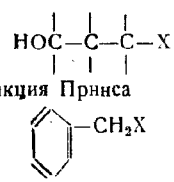
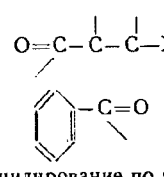
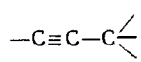
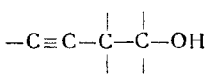
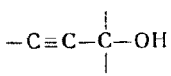
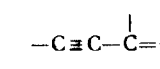
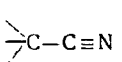
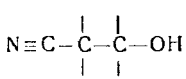
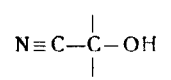
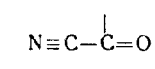
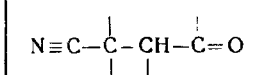
Новая классификация конструктивных реакций имеет то достоинство, что она учитывает одновременно и углеродный скелет, и функциональные группы продукта реакции и позволяет по этим характеристикам сравнительно просто отыскать вещества, из которых может быть получено соединение, обладающее заданной частичной структурой.

Планирование синтеза заданного сложного соединения целесообразно начинать «с конца», двигаясь от целевого соединения к исходным. Это направление называется *антитетическим* (antithetic). Для целевого соединения ABCD (см. схему) выбирают ближайшие более простые предшественники с фрагментами ABC, BCD, AB и CD, из которых ABCD может быть получено за одну синтетическую стадию — одношаговая программа (one-step programm). Более простыми обычно считаются соединения, содержащие меньшее число углеродных атомов, меньше разветвлений, напряженных циклов и т. п. Для каждого предшественника операция нахождения еще более простых предшественников повторяется до тех пор, пока она не приведет к соединениям, синтез которых хорошо отработан, или к готовым продажным препаратам. В приведенном примере такими веществами являются соединения с фрагментами A, B, C и D. Схема возможных путей синтеза целевого

---

* Здесь приведен упрощенный вариант классификации конструктивных реакций из учебника Хендриксона и др., указанного в списке литературы. Более детализованная классификация, предложенная в статьях Корн и Хендриксона, подразделяет далее все конструктивные реакции на группы по признаку числа и взаимного расположения функциональных групп в продукте реакции.

**Фрагменты структур, образующиеся в результате некоторых ионных конструктивных реакций**

| Нуклеофилы | Электрофилы: Галогенопроизводные, сульфаты, тозилаты и пр. | Электрофилы: α-Окиси | Электрофилы: Альдегиды, кетоны и их производные | Электрофилы: Производные карбоновых кислот | Электрофилы: α, β-Непредельные карбонильные соединения |
|---|---|---|---|---|---|
|  Металлорганические соединения |  Реакция Вюрца |  Синтез спиртов по Гриньяру |  |  |  Сопряженное присоединение металлорганических соединений |
|  Анионы, стабилизированные карбонильной группой |  Алкилирование малонового эфира |  Синтез γ-лактонов |  Альдольная конденсация |  Конденсация Клайзена |  Реакция Михаеля |
|  Анионы, стабилизированные гетероатомами, илиды |  Алкилирование нитросоединений, сульфонов и т. п. |  β-Оксиалкилирование сульфонов |  Реакция Виттига |  Синтез Арндта—Эйстерта |  Сопряженное присоединение нитроалканов |
|  Олефины и арены |  Алкилирование по Фриделю—Крафтсу |  β-Оксиалкилирование аренов |  Реакция Принса Хлорметилирование |  Ацилирование по Фриделю—Крафтсу | — |
| Ацетиленид-ион |  Алкилирование ацетилена |  β-Оксиалкилирование ацетилена |  Алкинольные синтезы |  Ацилирование ацетилена | — |
| Цианид-ион |  Реакции $S_N2$ с цианид-ионом |  β-Оксиалкилирование цианид-иона |  Циангидринный синтез |  Ацилирование цианид-иона |  Сопряженное присоединение цианид-иона |

соединения называется «деревом синтеза» (synthesis tree). Простые соединения, из которых целевая молекула может быть собрана с помощью известных реакций, называются *синтонами* (synthons), а связи в целевой молекуле, которые предстоит создать в процессе синтеза, называются *стратегическими* связями. Переход от более простых веществ к более сложным обозначается простой стрелкой и символизирует реакцию, например, ABC+D → ABCD. Переход от более сложных соединений к более простым, например, ABCD ⇒ ABC+D символизирует мысленную операцию рассечения целевой молекулы на более простые предшественники, называется *антитетической трансформацией* (antithetic transform) и обозначается двойной стрелкой.

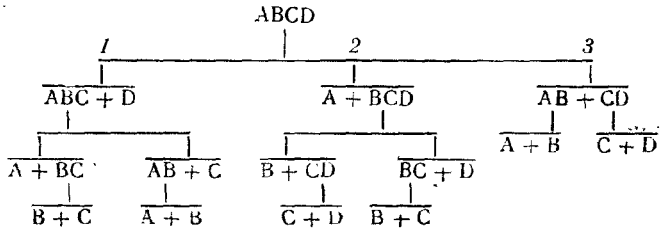



Схема вариантов путей синтеза молекулы ABCD («дерево синтеза»).

На схеме представлены разные способы сборки молекулы ABCD из синтонов: пути *1* и *2* подразумевают постепенное наращивание углеродного скелета, это так называемый *линейный метод синтеза*. Путь 3 заключается в независимом синтезе фрагментов AB и CD и последующем связывании их вместе. Этот способ называется *конвергентным*. Он более короткий и поэтому обещает более высокий выход конечного соединения.*

Узловым моментом научного планирования синтеза явилась выработка принципов выбора предшественников каждого данного соединения. Здесь возможны два подхода. Согласно одному из них для целевого соединения следует определить все возможные предшественники, что гарантирует непредвзятый выбор наилучшего пути синтеза, в том числе и совершенно нетривиального. Количество вариантов пути синтеза целевого соединения при таком подходе оказывается чрезвычайно большим. Для создания «дерева синтеза» и для сравнительной оценки различных вариантов пути синтеза оказывается необходимым применение электронно-вычислительной техники.** Достаточно мощные машины, однако, дороги и не всем доступны, поэтому наряду с «машинным» вариантом планирования синтеза разрабатывается «ручной» вариант. Следует отметить, что полный анализ всех подходов к синтезу сложного соединения не под силу даже ЭВМ, приходится вводить определенные ограничения при создании «дерева синтеза». Тем более это относится к «ручному» варианту планирования.

Второй подход к построению «дерева синтеза» состоит в том, что целевое соединение расчленяют на более простые компоненты не по многим, а лишь по наиболее подходящим связям, которые могут быть созданы известными синтетическими реакциями. Определять наиболее перспективные направления антитетического разъединения целевой молекулы помогают некоторые правила, основанные на опыте химиков-синтетиков. Эти правила раньше исполь-

---

* Напомним, что выход $M$ конечного вещества в синтезе из $n$ стадий со средним выходом $K(\%)$ на каждой стадии определяется по формуле: $M = (K/100)^n$. Поэтому добавление каждой новой стадии с тем же средним выходом понижает общий выход в $100/K$ раз.

** См. по этому поводу: Кузнецов М. А. Применение ЭВМ к структурному анализу и планированию синтеза сложных органических соединений. — В кн.: Современные проблемы органической химии. Вып. 4, 1975, с. 5—26; Bersohn M., Esack A. Computers and organic synthesis. — Chem. Rev., 1976, vol. 76, p. 269—282.

зовались чисто интуитивно, и лишь в последнее время предпринимаются попытки сформулировать и классифицировать их.

Одно из правил рекомендует выбирать стратегические связи вблизи функциональных групп. Положение конструктивной связи относительно одной или нескольких функциональных групп определяет выбор конструктивных реакций, как это показано на примерах в табл. II. Эта таблица содержит фрагменты молекулы целевого соединения с функциональными группами F и пронумерованными связями, которые могут рассматриваться как стратегические, и некоторые конструктивные реакции, с помощью которых эти связи можно создать (фрагменты исходных веществ для этих реакций можно найти в табл. I).

Некоторые общие правила выбора стратегических связей, использующие особенности скелета целевой молекулы, могут быть сформулированы следующим образом.

1. Разбивая углеродный скелет целевой молекулы на фрагменты, надо позаботиться о том, чтобы полученные фрагменты имели углеродный скелет доступных исходных соединений.* Вместе с тем желательно выбирать наибольшие из доступных синтонов, чтобы свести к минимуму число стратегических связей.

2. Молекулу следует делить на части ближе к середине, чтобы стал возможным конвергентный путь сборки молекулы из отдельно синтезированных частей.

3. При планировании синтеза циклических соединений полезно предусмотреть возможность использования реакций циклизации и циклоприсоединения.

4. Стратегические связи не следует выбирать среди ароматических связей бензольного или нафталинового колец.

5. Поскольку исходные соединения обычно имеют неразветвленный скелет, наличие в целевом соединении третичных и четвертичных углеродных атомов заставляет выбирать стратегические связи вблизи этих атомов. Аналогичным образом наличие в целевой молекуле трехчленных или четырехчленных циклов вынуждает делать выбор стратегических связей, ориентируясь на те реакции, с помощью которых эти циклы могут быть получены.

Слабым местом вышеизложенного одношагового метода построения «дерева синтеза» является его чрезвычайно быстрый рост «вширь» и невозможность оценить относительные качества разных путей синтеза до тех пор, пока планирование не достигнет последней стадии — доступных исходных веществ. Прием, который дает возможность на ранних этапах планирования исключить бесперспективные варианты, состоит в том, что в целевом соединении намечают не одну стратегическую связь, как в одношаговом методе, а сразу целую комбинацию, набор таких связей (bondset), получая в результате не ближайший предшественник заданного соединения, а более простые осколки. Не обязательно все связи целевого соединения, которые могут быть признаны стратегическими, должны войти в тот или иной набор, и не все наборы этих связей нужно рассматривать. Для рационального планирования выбирают только такие комбинации, которые объединяют синтоны, имеющие углеродный скелет доступных исходных соединений. В то же время нет смысла дробить целевую молекулу на слишком мелкие осколки, т. к. это увеличивает число связей, подлежащих конструированию.

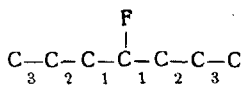
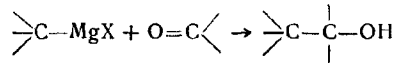
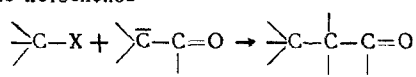
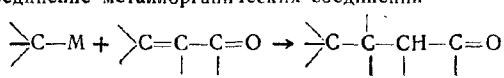
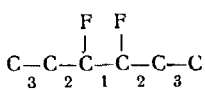
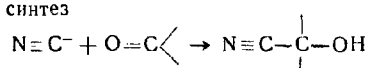
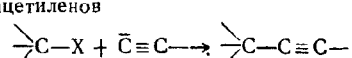
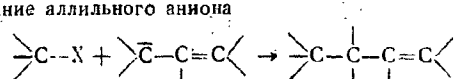
Выделение в набор лишь ограниченного числа потенциальных стратегических связей заметно сокращает число предшественников целевого соединения и облегчает работу по составлению плана синтеза. Выявление набора стратегических связей позволяет видеть одновременно цель синтеза и ис-

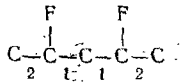
---

* Доступными можно считать ациклические соединения, содержащие неразветвленную углеродную цепь из 4—5 углеродных атомов, и простейшие ароматические соединения.

*Таблица II*

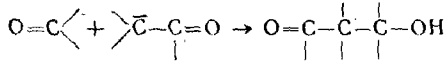
**Положение стратегической связи относительно функциональной группы и способ ее создания**

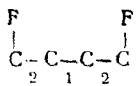
| Фрагмент целевой молекулы | Номер стратегической связи | Пример конструктивной реакции |
|---|---|---|
|  | 1 | Синтез спиртов по Гриньяру  |
| | 2 | Алкилирование кетоенолов  |
| | 3 | 1,4-Присоединение металлорганических соединений  |
|  | 1 | Цианогидринный синтез  |
| | 2 | Алкилирование ацетиленов  |
| | 3 | Алкилирование аллильного аниона  |



1

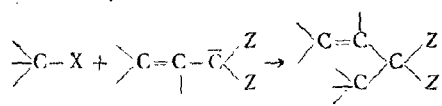
Альдольное уплотнение





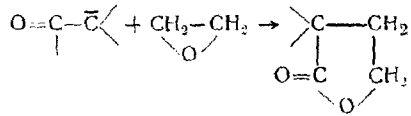
2

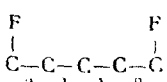
Алкилирование активированного аллильного аниона



1

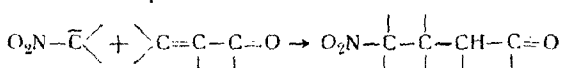
Синтез бутиролактонов





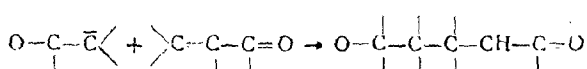
2

1,4-Присоединение карбоаниона



1

Реакция Михаеля



ходные вещества и создает, таким образом, определенную перспективу в разработке плана синтеза.

Сформулированные положения позволяют уяснить в общих чертах порядок создания плана синтеза сложного соединения. Он состоит в следующем.

1. Выбирают в целевом соединении потенциальные стратегические связи, пользуясь правилами, примеры которых приведены выше.

2. Комбинируют из намеченных связей наборы, отдавая предпочтение набору с минимальным числом стратегических связей, который соответствует наиболее короткому пути синтеза.

3. В намеченных синтонах определяют функциональные группы, обеспечивающие возможность протекания конструктивной реакции. При отсутствии последних вводят в синтон так называемую «подставную» (dummy) функциональную группу, которая нужна лишь для осуществления реакции в роли реагирующей, активирующей или ориентирующей, но после реакции должна быть удалена.

4. Используя таблицы, связывающие структуру целевого соединения с конструктивными реакциями (типа табл. I), подбирают конструктивные реакции, с помощью которых можно соединить синтоны в соединение, имеющее углеродный скелет целевой молекулы.

5. Приводят функциональные группы этого соединения в соответствие с функциональными группами целевой молекулы.

После создания плана синтеза необходимо «прочитать» его в синтетическом направлении для оценки вероятности осуществления намеченных реакций, определения конкретных реагентов и условий. Критерием для выбора наилучшего варианта синтеза служат ожидаемый выход, количество стадий, стоимость исходного сырья, безопасность осуществления отдельных стадий и т. п.

В заключение следует сказать, что молекулярный дизайн дает способ отыскания пути синтеза органического соединения любой степени сложности. Однако это не освобождает исследователя от необходимости изучать литературу, относящуюся к планируемому синтезу, продумывать детали отдельных стадий синтеза и их рецептуру с привлечением всех достижений современной органической химии.

### *РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*


Пейн Ч., Пейн Л. Как выбирать путь синтеза органического соединения. М., 1973. 158 с.

Hendrickson J. B., Cram D. J., Hammond G. S. Organic chemistry. 3d Ed., New York, 1970, p. 907—948.

Ireland R. E. Organic synthesis. New York, 1969. 194 p.

Turner St. The design of organic synthesis. Amsterdam, 1976. 228 p.

Corey E. J. Computer-assisted analysis of complex synthetic problems. — Quart. rev., 1971, vol. 25, p. 455—482.

Hendrickson J. B. A general protocol for systematic synthesis design. — Top. Curr. Chem., 1976, vol. 62, p. 51—142.


## II. ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

### ПОЛУЧЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ЭТИЛОВОГО СПИРТА

#### 1. ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ 99—99,5%-НОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

$$H_2O + CaO \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Этиловый спирт, гидролизный . . . . . | 200 мл |
| Окись кальция (свежепрокаленная) . . . . | 70—75 г |

Собирают установку, как показано на рис. 1. 200 мл спирта, крепость которого определяют в процессе работы, наливают в круглодонную колбу *1* на 500 мл, снабженную обратным шариковым холодильником *3*, защищенным хлоркальциевой трубкой *4*. Через воронку для сухих веществ всыпают 70—75 г свежепрокаленной окиси кальция так, чтобы она не попала на шлиф *2*, соединяющий колбу с холодильником, и смазывают этот шлиф вазелином во избежание попадания в колбу конденсирующихся на поверхности холодильника водяных паров. Содержимое колбы кипятят 6—8 ч на во-

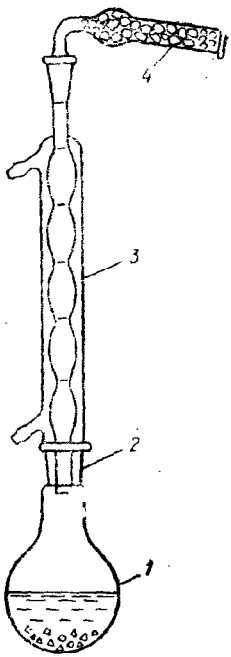



Рис. 1. Прибор для получения абсолютного спирта.

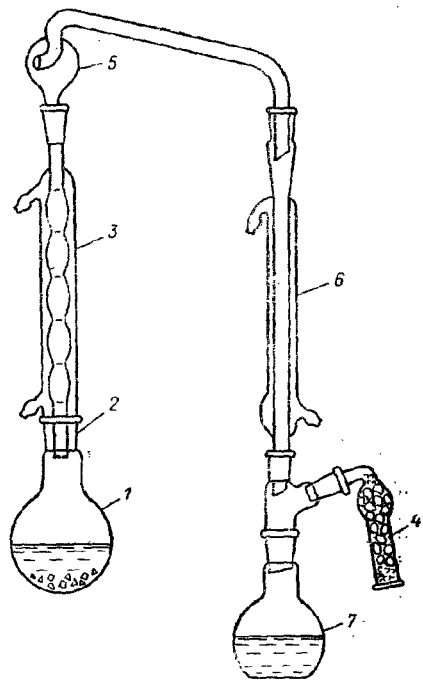



Рис. 2. Установка для отгонки абсолютного спирта.

дяной бане. Для получения хороших результатов необходимо следить, чтобы спирт кипел достаточно сильно и осадок не слеживался на дне. Пока производится кипячение, определяют крепость исходного спирта (см. ниже) и подсчитывают, какой избыток окиси кальция был взят для абсолютирования.

На следующий день, отсоединив ненадолго колбу *1*, энергично встряхивают отстоявшийся осадок, переводя его во взвешенное состояние. Из обратного холодильника *3* выпускают воду, соединяют его (как показано на рис. 2) через брызгоуловитель *5* с нисходящим холодильником *6* и отгоняют спирт на водяной бане. При этом не следует смазывать шлифы, орошаемые дистиллатом, чтобы исключить его загрязнение. Абсолютный спирт очень гигроскопичен, поэтому приемник *7* должен быть снабжен хлоркальциевой трубкой *4*, а переливание спирта и заполнение пикнометра (при определении плотности) следует проводить по возможности быстро.

Первые 10—20 мл спирта собирают в отдельный приемник и отбрасывают, если спирт мутный. Сменив приемник, собирают основную фракцию (около 150—170 мл). Получают 120 г (75%) спирта концентрации выше 99%.

*Таблица III*

**Плотность водного этилового спирта различной концентрации, г/см³**

| $d_4^{20}$ | Вес. % спирта | $d_4^{20}$ | Вес. % спирта | $d_4^{20}$ | Вес. % спирта | $d_4^{20}$ | Вес. % спирта |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,8232 | 88,00 | 0,8063 | 9 ,26 | 0,8018 | 95,84 | 0,7954 | 98,01 |
| 0,8206 | 89.00 | 0,8062 | 29 | 0,8016 | 91 | 0,7952 | 08 |
| 0,8180 | 90,00 | 0,8061 | 33 | 0,80 4 | 98 | 0,7950 | 14 |
| 0,8153 | 9 ,00 | 0,8060 | 36 | 0,8012 | 96,05 | 0,7948 | 21 |
| 0,8126 | 92,00 | 0,8059 | 40 | 0,8010 | 12 | 0,7946 | 28 |
| 0,8098 | 93,00 | 0,8058 | 43 | 0,8008 | 18 | 0,7944 | 34 |
| 0,8089 | 32 | 0,8057 | 47 | 0,8006 | 25 | 0,7942 | 41 |
| 0,8088 | 36 | 0,8056 | 50 | 0,8004 | 32 | 0,7940 | 48 |
| 0,8087 | 40 | 0,8055 | 54 | 0,8002 | 39 | 0,7938 | 54 |
| 0,8086 | 43 | 0,8054 | 57 | 0,8000 | 46 | 0,7936 | 60 |
| 0,8085 | 47 | 0,8053 | 61 | 0,7998 | 52 | 0,7934 | 67 |
| 0,8084 | 50 | 0,8052 | 64 | 0,7996 | 59 | 0,7932 | 74 |
| 0,8083 | 54 | 0,8050 | 72 | 0,7994 | 66 | 0,7930 | 80 |
| 0,8082 | 58 | 0,8049 | 75 | 0,7992 | 73 | 0,7928 | 86 |
| 0,8081 | 61 | 0,8048 | 79 | 0,7990 | 80 | 0,7926 | 93 |
| 0,8080 | 65 | 0,8047 | 82 | 0,7988 | 87 | 0,7924 | 99,00 |
| 0,8079 | 68 | 0,8046 | 86 | 0,7986 | 94 | 0,7922 | 06 |
| 0,8078 | 72 | 0,8045 | 89 | 0,7984 | 97,00 | 0,7920 | 13 |
| 0,8077 | 77 | 0,8044 | 93 | 0,7982 | 07 | 0,7918 | 20 |
| 0,8076 | 79 | 0,8043 | 96 | 0,7980 | 14 | 0,7916 | 26 |
| 0,8075 | 83 | 0,8042 | 95,00 | 0,7978 | 21 | 0,7914 | 32 |
| 0,8074 | 86 | 0,8040 | 07 | 0,7976 | 28 | 0,7912 | 38 |
| 0,8073 | 90 | 0,8038 | 14 | 0,7974 | 34 | 0,7910 | 45 |
| 0,8072 | 94 | 0,8036 | 21 | 0,7972 | 41 | 0,7908 | 51 |
| 0,8071 | 97 | 0,8034 | 28 | 0,7970 | 48 | 0,7906 | 58 |
| 0,8070 | 94,01 | 0,8032 | 35 | 0,7968 | 55 | 0,7904 | 64 |
| 0,8069 | 04 | 0,8030 | 42 | 0,7966 | 62 | 0,7902 | 70 |
| 0,8068 | 08 | 0,8028 | 49 | 0,7964 | 68 | 0,7900 | 77 |
| 0,8067 | 11 | 0,8026 | 56 | 0,7962 | 75 | 0,7898 | 83 |
| 0,8066 | 15 | 0,8024 | 63 | 0,7960 | 81 | 0,7896 | 90 |
| 0,8065 | 18 | 0,8022 | 70 | 0,7958 | 88 | 0,7894 | 96 |
| 0,8064 | 22 | 0,8020 | 77 | 0,7956 | 94 | 0,7892 | 100,00 |

Концентрацию спирта (исходного и полученного) определяют пикнометрическим методом по его плотности* (табл. III). Пикнометр (рис. 3) — точный измерительный прибор и требует осторожного и аккуратного обращения. Брать его можно только за верхнюю часть шейки двумя пальцами. В нерабочее время он должен находиться в специальном футляре, во время заполнения и опорожнения — в фарфоровом стаканчике на ватке. При высушивании продувкой воздуха пикнометр кладут на чистый лист фильтровальной бумаги. Перед взвешиванием пикнометр следует вытереть досуха чистой тряпочкой и выдержать у весов 10 мин.

* Плотность исходного спирта следует определить в отдельной порции после сборки прибора, оставив кипящую смесь под наблюдением соседа.

Во взвешенный пикнометр с помощью медицинского шприца на 10 мл и длинной иглы (100—200 мм) для инъекций наливают спирт до одного из нижних делений шкалы шейки.* Пикнометр укрепляют в зажиме и помещают в термостат таким образом, чтобы уровень спирта в шейке пикнометра располагался ниже уровня воды в термостате. Выдерживают пикнометр в термостате точно при 20,0° С 10—15 мин (до прекращения перемещения мениска в шейке пикнометра). Отмечают число делений шкалы пикнометра до уровня спирта, оценив на глаз десятые доли деления (по нижнему краю мениска), а затем взвешивают пикнометр на аналитических весах с точностью до 0,1 мг.

Кажущийся удельный вес $D_{20}^{20}$ (без поправки на вес вытесняемого воздуха) вычисляют по формуле

$$D_{20}^{20} = \frac{P}{P_0 + nV},$$

где $P$ — вес спирта; $P_0$ — вес воды в пикнометре при 20° С до нижнего деления шкалы (водное число пикнометра); $n$ — число делений шкалы пикнометра, до которых поднялся уровень спирта; $V$ — цена деления шкалы пикнометра в граммах воды. Полученное значение пересчитывают на плотность $d_4^{20}$ вводя поправку по табл. IV.

По окончании определения пикнометр следует промыть ацетоном или эфиром и продуть воздухом с помощью водоструйного насоса, шприца или пипетки, используемой для наполнения пикнометра. Шприц после работы разбирают, высушивают и вновь собирают.

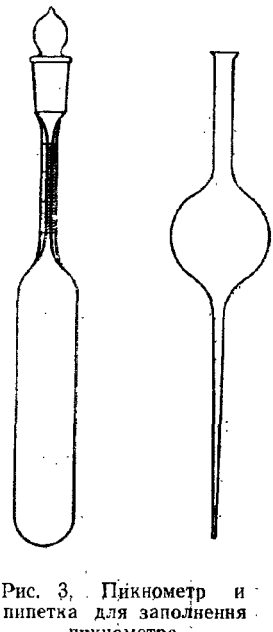


Рис. 3. Пикнометр и пипетка для заполнения пикнометра.

**Пояснения к таблице IV для определения плотности жидкостей пикнометрическим методом**

Таблица содержит поправки для расчетов по известной формуле

$$d_4^{20} = D_{20}^{20}\left(E_4^{20} - e\right) + e,$$

где $d_4^{20}$ — плотность вещества при нормальной температуре 20° С; $D_{20}^{20}$ — кажущийся удельный вес вещества при температуре 20° С, т. е. отношение веса вещества в воздухе $\left(P_{\text{вещ}}^{20}\right)$ к кажущемуся весу равного объема воды $\left(P_{\text{воды}}^{20}\right)$ при той же температуре: $D_{20}^{20} = P_{\text{вещ}}^{20} / P_{\text{воды}}^{20}$; $E_4^{20}$ — плотность воды при температуре 20° С, равная 0,99823; $e$ — плотность воздуха.

В подавляющем большинстве случаев, когда точность до нескольких единиц 5-го знака после запятой является достаточной и когда $d$ лежит в пределах от 0,5 до 1,5, при определении плотности вещества можно пренебречь колебаниями плотности лабораторного воздуха, приняв значение $e$ постоянным и равным 0,00120. Тогда

$$d_4^{20} = D_{20}^{20}\left(E_4^{20} - 0{,}00120\right) + 0{,}0012)$$

* При отсутствии шприца можно пользоваться специальной стеклянной пипеткой на 5—10 мл с длинным, тонко оттянутым концом и небольшой резиновой грушей (см. рис. 3).

или

$$d_4^{20} = D_{20}^{20} - \Delta,$$

$$\Delta = 0{,}00297 D_{20}^{20} - 0{,}00120.$$

В таблице даются значения $\Delta$ в единицах 5-го десятичного знака (т. е. $\Delta \cdot 10^5$) для $D_{20}^{20}$ от 0,571 до 1,409.

Таблица построена таким образом, что освобождает от необходимости интерполяции. Для нахождения поправки надо отыскать в таблице значение $D_{20}^{20}$ ближайшее к измеренному. Первые цифры поправки $\Delta \cdot 10^5$ находят в крайнем левом столбце на той же строке, а последнюю цифру — вверху столбца, содержащего данное значение.

**Пример.** Вес вещества (в воздухе) в объеме пикнометра при $t = 20°C$ $P_{\text{вещ}}^{20} = 8{,}2806$ г. Вес воды (в воздухе) в объеме пикнометра при $t = 20°$ С $P_{\text{воды}}^{20} = 9{,}9942$ г (водное число пикнометра). Тогда

$$D_{20}^{20} = \frac{8{,}2806}{9{,}9942} = 0{,}82855.$$

В таблице отыскиваем ближайшее значение $D_{20}^{20} = 0{,}828$. Первые две цифры поправки $\Delta \cdot 10^5$ находятся в той же строке слева (12), а последняя — вверху столбца (6), таким образом, $\Delta \cdot 10^5 = 126$. Следовательно, $d_4^{20} = 0{,}82855 - 0{,}00126 = 0{,}82729$.

*Таблица IV*

## Поправки $\Delta \cdot 10^5$ для пересчета кажущегося удельного веса $D_{20}^{20}$ (в воздухе) в значения плотности $d_4^{20} = D_{20}^{20} - \Delta$

| Поправки | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 0,571 | 0,574 | 0,578 | 0,581 | 0,584 | 0,588 | 0,591 | 0,594 | 0,598 | 0,601 |
| 6 | 0,606 | 0,609 | 0,612 | 0,616 | 0,619 | 0,623 | 0,626 | 0,629 | 0,633 | 0,636 |
| 7 | 0,640 | 0,643 | 0,646 | 0,650 | 0,653 | 0,656 | 0,660 | 0,663 | 0,666 | 0,670 |
| 8 | 0,673 | 0,677 | 0,680 | 0,683 | 0,687 | 0,690 | 0,694 | 0,697 | 0,700 | 0,704 |
| 9 | 0,707 | 0,710 | 0,714 | 0,717 | 0,720 | 0,724 | 0,727 | 0,730 | 0,734 | 0,737 |
| 10 | 0,740 | 0,744 | 0,747 | 0,750 | 0,754 | 0,757 | 0,761 | 0,764 | 0,767 | 0,771 |
| 11 | 0,774 | 0,778 | 0,781 | 0,784 | 0,788 | 0,791 | 0,794 | 0,797 | 0,800 | 0,804 |
| 12 | 0,808 | 0,811 | 0,814 | 0,818 | 0,821 | 0,825 | 0,828 | 0,831 | 0,835 | 0,838 |
| 13 | 0,841 | 0,845 | 0,848 | 0,851 | 0,855 | 0,858 | 0,862 | 0,865 | 0,868 | 0,872 |
| 14 | 0,875 | 0,878 | 0,882 | 0,885 | 0,889 | 0,892 | 0,895 | 0,899 | 0,902 | 0,905 |
| 15 | 0,909 | 0,913 | 0,916 | 0,919 | 0,923 | 0,926 | 0,930 | 0,933 | 0,936 | 0,940 |
| 16 | 0,942 | 0,946 | 0,949 | 0,953 | 0,956 | 0,959 | 0,963 | 0,966 | 0,969 | 0,973 |
| 17 | 0,976 | 0,979 | 0,983 | 0,986 | 0,990 | 0,993 | 0,996 | 1,000 | 1,003 | 1,006 |
| 18 | 1,010 | 1,013 | 1,016 | 1,020 | 1,023 | 1,026 | 1,030 | 1,033 | 1,037 | 1,040 |
| 19 | 1,043 | 1,047 | 1,050 | 1,053 | 1,057 | 1,060 | 1,063 | 1,067 | 1,070 | 1,073 |
| 20 | 1,077 | 1,080 | 1,084 | 1,087 | 1,090 | 1,095 | 1,097 | 1,100 | 1,103 | 1,106 |
| 21 | 1,109 | 1,113 | 1,116 | 1,119 | 1,123 | 1,126 | 1,130 | 1,133 | 1,136 | 1,140 |
| 22 | 1,143 | 1,146 | 1,150 | 1,153 | 1,157 | 1,160 | 1,163 | 1,167 | 1,170 | 1,173 |
| 23 | 1,177 | 1,180 | 1,184 | 1,187 | 1,190 | 1,194 | 1,197 | 1,200 | 1,204 | 1,207 |
| 24 | 1,211 | 1,214 | 1,217 | 1,221 | 1,224 | 1,228 | 1,231 | 1,234 | 1,238 | 1,241 |
| 25 | 1,244 | 1,248 | 1,251 | 1,255 | 1,258 | 1,261 | 1,265 | 1,268 | 1,271 | 1,275 |
| 26 | 1,278 | 1,282 | 1,285 | 1,288 | 1,292 | 1,295 | 1,298 | 1,302 | 1,305 | 1,308 |
| 27 | 1,312 | 1,315 | 1,318 | 1,322 | 1,325 | 1,328 | 1,332 | 1,335 | 1,339 | 1,342 |
| 28 | 1,345 | 1,349 | 1,352 | 1,355 | 1,359 | 1,362 | 1,365 | 1,369 | 1,372 | 1,376 |
| 29 | 1,379 | 1,382 | 1,386 | 1,389 | 1,392 | 1,396 | 1,399 | 1,403 | 1,406 | 1,409 |

## 2. ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЫШЕ 99,5%

$$2H_2O + 2Na \longrightarrow 2NaOH + H_2,$$
$$NaOH + C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5ONa + H_2O,$$
$$C_6H_4(COOC_2H_5)_2 + 2NaOH \longrightarrow C_6H_4(COONa)_2 + 2C_2H_5OH$$

или

$$(COOC_2H_5)_2 + 2NaOH \longrightarrow (COONa)_2 + 2C_2H_5OH$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Натрий металлический | 1 г |
| Спирт (не ниже, чем 99%-ный) | 100 г |
| Диэтилоксалат | 3,5 г |
| (Диэтилфталат | 4.0 г) |

100 г (126 мл) 99—99,5%-ного спирта помещают в круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и вносят через него 1 г (полуторный избыток) мелконарезанного металлического натрия. (Свеженарезанный натрий с блестящей поверхностью должен находиться в чашечке под слоем керосина. Непосредственно перед внесением в спирт каждый кусочек натрия берут пинцетом и вытирают чистой фильтровальной бумагой.) Когда натрий прореагирует, добавляют 3,5 г (полуторный избыток) диэтилоксалата или 4 г диэтилфталата. Смесь кипятят на закрытом нагревателе 2 ч, а затем отгоняют спирт на колонке, защищая приемник хлоркальциевой трубкой. Первые 10 мл отбрасывают.* Собирают фракцию с $t_{кип} = 78{,}3°$ С при 760 мм рт. ст.** Получают 90—95 г спирта концентрации 99,70—99,95%. Содержание воды в нем определяют по плотности, как указано выше.

## ОЧИСТКА РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

### 1. ЦИКЛОГЕКСАН (очистка нитрованием)

Реактивы

| | |
|---|---|
| Циклогексан (содержащий менее 1% примеси бензола) | 350 мл |
| Азотная кислота (68%-ная, уд. вес. 1,4) | 20 мл |
| Серная кислота (98%-ная) | 20 мл |

При использовании в качестве растворителя для УФ-спектроскопии продажных препаратов циклогексана требуется их специальная очистка от следов бензола.*** Циклогексан и бензол образуют азеотроп с $t_{кип} = 77{,}5°$ С, содержащий 55% бензола. Вследствие близости температур кипения циклогексана, бензола и азеотропа очистка циклогексана путем одной только ректификации на колонке невозможна, и поэтому необходимо проводить химическую очистку, используя бо́льшую реакционную способность бензола и возможность превращения его в производные, легко отделяемые от циклогексана. Одним из возможных путей обработки, при которой примесь бензо-

---

* Если был взят спирт концентрации 99,0% и ниже, то образуется большое количество осадка и при перегонке наблюдаются толчки. В этом случае следует охладить содержимое колбы, возможно быстрее отсосать осадок на воронке Бюхнера и продолжать работу.

** Температуру кипения спирта при других давлениях $P$, близких к атмосферному, находят по формуле $t_{кип} = 78{,}3 — 0{,}033(760 — P)$. Необходимо также ввести поправку на термометр по его паспорту.

*** Циклогексан получают каталитическим гидрированием бензола.

ла переводится в высококипящий нитробензол, является обработка нитрующей смесью.

Указанные количества циклогексана, азотной и серной кислоты помещают в склянку емкостью 0,5 л с плотно прилегающей завинчивающейся пластмассовой пробкой. Склянку укрепляют на машине для встряхивания, устанавливают максимальную частоту и амплитуду качаний и включают машину на 3 ч. За это время снимают спектр поглощения исходного циклогексана в кварцевой кювете толщиной 1 см на приборе СФД-2, СФ-4 (или равноценном) в интервале 220—300 нм, измеряя пропускание через каждые 10 нм и дополнительно при 254 нм (в кювете сравнения — дважды дистиллированная вода). Строят график зависимости процента пропускания от длины волны и по величине поглощения в максимуме вычисляют содержание бензола в циклогексане, приняв молярный коэффициент погашения бензола $\varepsilon_{254}$ равным 250 л/моль·см. Содержание бензола вычисляют в весовых процентах. После встряхивания с нитрующей смесью циклогексан отделяют от кислотного слоя. Измеряют объем углеводородного слоя, промывают дважды водой, 10%-ной щелочью и снова водой (по 0,2 объема от углеводородного слоя), каждый раз энергично встряхивая и дожидаясь полного разделения слоев. Высушивают хлористым кальцием и перегоняют на колонке. При перегонке первые 10 мл отбрасывают, затем собирают две фракции по 30 мл и основную фракцию 250 мл. Для чистого циклогексана $t_{кип} = 80{,}0°$ С при 760 мм рт. ст., $n_D^{20} = 1{,}4263$; $d_4^{20} = 0{,}7787$. Измеряют показатель преломления всех фракций и остатка. Определяют пропускание полученных фракций в сантиметровой кювете при 220 и 254 нм. Фракции с пропусканием менее 50% при 220 нм и менее 96—97% при 254 нм отбрасывают или обрабатывают повторно.

Объясните различие показателей преломления полученного циклогексана и остатка, напишите уравнение реакции.

## 2. ДЕКАЛИН (очистка сульфированием)*

Реактивы

Декалин технический . . . . . 250 мл
Кислота серная, конц. (уд. вес 1,84) . . . . . 100 + 50 мл

Технический декалин, получаемый каталитическим гидрированием нафталина, содержит кроме стереоизомерных *транс-* и *цис*-декалинов примеси исходного нафталина и продукта неполного его гидрирования — тетралина (1,2,3,4-тетрагидронафталина). Оба стереоизомера прозрачны в области до 220 нм, но нафталин и тетралин имеют в близком ультрафиолете достаточно интенсивные полосы поглощения ($\varepsilon_{275}5600$ и $\varepsilon_{260}750$ соответственно), поэтому технические препараты декалина в сантиметровом слое обычно непрозрачны для длин волн меньше 300 нм. Перед применением декалина в качестве растворителя в электронной спектроскопии он должен быть очищен от примеси ароматических соединений. Для этого можно воспользоваться реакцией сульфирования.

В колбу емкостью 0,5 л с механической мешалкой и обратным холодильником помещают 250 мл технического декалина (с показателем преломления $n_D^{20}$ не более 1,500) и 100 мл конц. серной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане при энергичном перемешивании в течение 1 ч, затем охлаждают и отделяют потемневший сернокислотный слой в делительной воронке. Измеряют объем верхнего (углеводородного) слоя и в этой же воронке промывают водой (1/3 объема), 10%-ным водным раствором едкого натра и снова водой. После отделения воды снова измеряют

* Способ разработан на кафедре органической химии Ленинградского университета.

объем углеводородного слоя и помещают его в ту же колбу, где производилось сульфирование, добавляют 50 мл серной кислоты и продолжают нагревание на кипящей водяной бане при перемешивании еще 1 ч. Слой декалина отделяют, промывают, как указано выше, и оставляют на ночь над хлористым кальцием.

На следующий день измеряют объем декалина мензуркой и перегоняют его на вакуумной ректификационной колонке Вигре на шлифах и со специ-

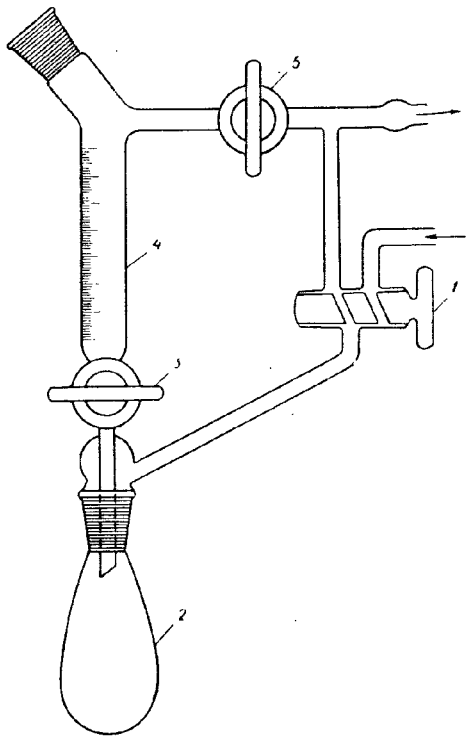



Рис. 4. Алонж Аншютца и Тиле.

альным отборником, позволяющим менять приемники во время перегонки* (рис. 4). При перегонке смазывают вазелином только нижний шлиф, а отборные краны и шлифы приемника смачивают перегоняемым декалином (во

* Во время перегонки кран *5* открыт, трехходовой кран *1* повернут так, чтобы приемник *2* был под вакуумом (как показано на рисунке). Объем отбираемой фракции можно измерить в калибровочной части *4* алонжа; эту фракцию сливают в приемник *2*, открыв кран *3*. При смене приемника сначала закрывают кран *3*, поворачивают кран *1* на 180° и впускают воздух в приемник, причем для сохранения вакуума в колонке кран *5* можно на некоторое время закрыть. Новый приемник вакуумируется поворотом крана *1* в первоначальное положение. Операция смены приемника заканчивается поворотом крана *5*, соединяющего колонку с вакуумом.

избежание загрязнения дистиллата смазкой). Первые 10% дистиллата (по объему) собирают отдельно, а затем отбирают основную фракцию (75—80% взятого для перегонки продукта). В полученных фракциях, остатке от перегонки и исходном декалине определяют показатель преломления и прозрачность в ультрафиолете.

По величине показателя преломления основной фракции определите содержание *цис-* и *транс*-форм декалина, пользуясь данными табл. V.

*Таблица V*

**Свойства стереоизомерных декалинов и тетралина**

| Вещество | Температура кип. (°С), при давлении (мм рт. ст.) | | | | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 760 | 40 | 20 | 10 | | |
| *транс*-Декалин | 187 | 85,7 | 65,3 | 47,2 | 0,8700 | 1,4697 |
| *цис*-Декалин | 195 | 97,2 | 79,8 | 64,2 | 0,8967 | 1,4811 |
| Тетралин | 207,2 | 110,4 | 93,6 | 79,0 | 0,971 | 1,5461 |

Процент пропускания измеряют на спектрофотометре в интервале 220—320 нм через каждые 10 нм, а между 280 и 250 нм — через 5 нм. Образец помещают в кварцевую кювету толщиной 1 см, а в кювету сравнения — дистиллированную воду. Для основной фракции строят график процент пропускания — длина волны и определяют примесь тетралина по величине поглощения при 260 нм. Результат следует дать в весовых процентах (пересчитайте концентрации в весовые).

Получаемый декалин имеет пропускание при 240 нм не менее 40%, а при 275 нм не менее 80%. Повторной разгонкой в описанных выше условиях можно повысить пропускание до 60% при 240 нм и до 93% при 275 нм. Напишите уравнения реакций сульфирования и объясните различие показателей преломления и пропускания в ультрафиолете во фракциях и остатке. Сопоставьте величины показателей преломления исходного декалина и полученных фракций. Сделайте заключение о возможности определения примеси нафталина и тетралина по показателю преломления.

### 3. ЭТИЛОВЫЙ СПИРТ (очистка бромированием)

$$>C=C< + Br_2 \longrightarrow >CBr-CBr<$$

$$CH_3CHO + Br_2 + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2HBr,$$

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa,$$

$$Br_2 + Zn \longrightarrow ZnBr_2$$

Реактивы

| | |
|---|---|
| Этиловый спирт (гидролизный) | 400 мл |
| Бром | 15 капель |
| Цинковая пыль | 0,3 г |
| Гидроксид натрия (гранулированный) | 5 г |

К 400 мл спирта прибавляют 15 капель брома и оставляют на несколько часов (лучше на ночь). Если не произошло обесцвечивания, добавляют 0,3 г цинковой пыли. Прибавляют 5 г гидроксида натрия и кипятят смесь 1 ч на колонке (8—10 теоретических тарелок) при полном возврате флегмы. Затем начинают отбор дистиллата, отбрасывая первые 30 мл, собирая две фракции по 40 мл и основную — около 250 мл. Определяют процент пропускания исходного спирта и полученных фракций на спектрофотометре СФ-4

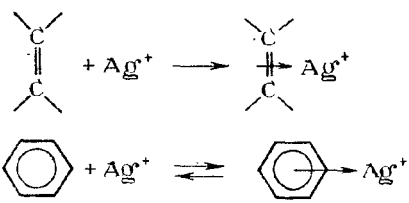
в сантиметровой кювете через каждые 10 нм в интервале 220—300 нм. Кювету сравнения заполняют бидистиллатом. Фракции с пропусканием менее 55—60% при 220 нм и менее 95% при 270 нм не могут быть использованы в качестве растворителя в УФ-спектроскопии.

## 4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

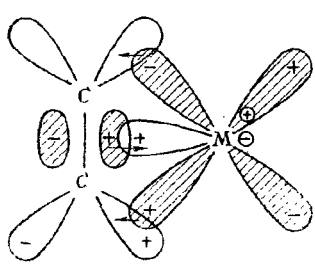
Реактивы

| | |
|---|---|
| Окись алюминия для хроматографии | 120 г |
| Азотнокислое серебро (х. ч.) | 13.3 г |
| Азотная кислота (2 М) | 170 мл |
| Метанол | 120 мл |
| Очищаемый углеводород (например, циклогексан) | 200 мл |

Основными примесями, которые необходимо удалить из продажных парафиновых или циклопарафиновых углеводородов, применяемых в качестве растворителей в электронной спектроскопии, являются олефиновые и ароматические соединения, так как они содержат легко возбуждаемые и сильно поглощающие в близкой ультрафиолетовой области π-электроны. Для удаления следов примесей, содержащих π-связи, кроме химических методов, основанных на сульфировании и нитровании таких соединений, можно использовать склонность их к образованию π-комплексов с катионами некоторых металлов. Удобны для этой цели сравнительно стабильные и не окисляющиеся на воздухе π-комплексы серебра:



Приведенные схемы — очень упрощенные и не передают структуры π-комплексов, в которых связывающая π-орбиталь непредельного лиганда перекрывается со свободной орбиталью иона переходного металла, а разрыхляющая π*-орбиталь — с занятой *d*-орбиталью комплексообразователя. Более точно это может быть изображено следующей схемой:



Благодаря образованию π-комплексов сорбенты с нанесенными на их поверхность серебряными солями обладают способностью задерживать непре-

дельные соединения, так что весьма эффективная очистка парафинов и циклопарафинов может быть достигнута простым пропусканием их через хроматографические колонки с такими сорбентами.

Приготовление сорбента.* 120 г окиси алюминия энергично встряхивают в течение 10 мин со 170 мл 2 М раствора азотной кислоты в колбе емкостью 0,5 л. Обработанную азотной кислотой окись алюминия отсасывают с помощью водоструйного насоса и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (по лакмусу) на воронке Бюхнера.

13,3 г азотнокислого серебра помещают в колбу на 250 мл, растворяют в 30 мл воды и к полученному раствору прибавляют 120 мл метанола (работу проводить в вытяжном шкафу). Нейтральную окись алюминия переносят в фарфоровую чашку и приливают приготовленный раствор азотнокислого серебра. При постоянном перемешивании удаляют в струе вентилятора растворитель, осторожно (не допуская кипения) подогревая чашку на закрытом нагревателе (это обычно занимает 1—1,5 ч). Затем сушат окись алюминия в течение 24 ч при температуре 140° С. Полученный таким образом сорбент представляет собой белый или слегка сероватый порошок, его хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Заполнение колонки. Используемая стеклянная колонка имеет диаметр 13 мм и заполняется сорбентом (около 50 г) на высоту 25 см. В носик колонки помещают небольшой тампон ваты, предотвращающий высыпание сорбента. Наполняют ее сорбентом медленно при постоянном легком постукивании по стенке колонки.

Очистка растворителя. Подлежащий очистке углеводород пропускают через хроматографическую колонку со скоростью 2 капли за 3 сек (100 мл очищают за 4—5 ч), собирая отдельно первые 10 мл и основную фракцию 90 мл. После работы колонку следует высушить, прососав в течение 30 мин воздух с помощью водоструйного насоса.

Определяют прозрачность полученных фракций и исходного растворителя в области 220—270 нм и при 254 нм, измеряя пропускание через каждые 10 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 см (в кювете сравнения — дистиллированная вода). По величине поглощения при 254 нм вычисляют содержание примеси бензола (рассчитывают в весовых процентах), приняв молярный коэффициент погашения бензола равным 250 л/моль·см. Если основная фракция имеет поглощение более 3—4% при 254 нм, то ее пропускают через колонку повторно.

* В целях экономии времени рекомендуется получить у лаборанта готовый сорбент и начать работу. Во время же очистки растворителя следует заняться приготовлением сорбента. Указанное количество сорбента рассчитано на заполнение двух колонок, поэтому сорбент студенты готовят вдвоем.

## *РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА*


*Общие руководства*

Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Пер. с англ. М., 1958. 518 с.

Свердлова О. В., Сайдов Г. В. Практическое руководство к работам по адсорбционной молекулярной спектроскопии. Л., 1973. 112 с.

*Получение абсолютного этилового спирта*

Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. 2-е изд. М., 1961, вып. 1—2, с. 52—56.

Препаративная органическая химия. Пер. с польск. 2-е изд. М., 1964, с. 156—157.

*Очистка циклогексана и декалина*

Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Пер. с англ. М., 1958, с. 274, 281.

*Получение этилового спирта для УФ-спектроскопии*

Пингматри-Кодина Х. М. Очистка этанола и циклогексана для ультрафиолетовой спектроскопии. — РЖХим, 1961, 23Ж. 75.

*Хроматографическая очистка углеводородных растворителей*

Murray E. S., Keller R. N. Purification of hydrocarbon solvents with a silver nitrate column. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 2234.

*ОГЛАВЛЕНИЕ*

Предисловие . . . . . 3

*Глава первая.* **Синтезы с участием карбенов** . . . . . 5

Общие сведения о карбенах . . . . . 5
Карбены как промежуточные частицы (5). Методы генерирования карбенов. Карбены «свободные» и «связанные» (8). Строение свободных карбенов. Карбены синглетные и триплетные (12). Свойства свободных и связанных карбенов. Механизм реакций циклоприсоединения и внедрения (14).

Синтезы на основе реакций 1,1-циклоприсоединения карбенов к непредельным соединениям . . . . . 19
Реакции карбенов с олефинами и алленами (19). Реакции карбенов с сопряженными диенами и ароматическими соединениями (24). Реакции карбенов с ацетиленами (28). Реакции карбенов с соединениями, содержащими кратные связи углерод—гетероатом (31). Ограничения карбенового метода синтеза трехчленных циклов. Некарбеновые методы синтеза (35).

Синтезы на основе реакций внедрения . . . . . 39
Внедрение карбенов по связи углерод—гетероатом (39). Внедрение карбенов в связь X—H (42).

Синтезы на основе изомерных превращений карбенов . . . . . 45
Перегруппировка Вольфа (45). Изомеризация алкилкарбенов и карбенациклоалканов (49).

Практические работы . . . . . 51
1. Синтез геминальных дихлорциклопропанов (присоединение дихлоркарбена к 2-метилпропену и 2-бутену) . . . . . 51
2. Синтез *цис-* и *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновых кислот (присоединение этоксикарбонилкарбена к стиролу) . . . 53
3. Синтез этилового эфира 2,3-дифенил-2-циклопропен-1-карбоновой кислоты (присоединение этоксикарбонилкарбена к дифенилацетилену) . . . . . 55
4. Синтез метилового эфира 2-бром-4-пентеновой-1 кислоты (внедрение карбометоксикарбена в аллильную связь C—Br) 56
5. Синтез этилового эфира триэтилсилилуксусной кислоты (внедрение этоксикарбонилкарбена в связь Si—H) . . . . 57
6. Синтез 3,3-дибром-1,1,2,2-тетраметилциклопропана и тетраметилаллена (присоединение дибромкарбена к тетраметилэтилену и перегруппировка гем-дибромциклопропана в аллен) . 58

Рекомендуемая литература . . . . . 59

*Глава вторая.* **Синтезы на основе ацетилена** . . . . . 61

Реакция Фаворского . . . . . 62
Синтез ацетиленовых углеводородов в жидком аммиаке . . . 72
Техника работы с ацетиленовыми баллонами . . . . . 74
Жидкий аммиак как растворитель в органическом синтезе . . . 75

Практические работы . . . . . 77
1. Синтез диметилацетиленилкарбинола . . . . . —
2. Синтез метилэтилацетиленилкарбинола . . . . . 79
3. Синтез тетраметилбутиндиола . . . . . 80
4. Синтез бутина-1 . . . . . 81
5. Синтез гексина-1 . . . . . 83
Рекомендуемая литература . . . . . 84

*Глава третья.* **Восстановление органических соединений с помощью алюмогидрида лития** . . . . . 86

Область применения метода . . . . . 87
Восстановление альдегидов и кетонов (87). Восстановление карбоновых кислот и их производных (91). Восстановление α-оксисей (96). Восстановление азот-, серу- и галогенсодержащих соединений (97).
Механизм реакций восстановления . . . . . 100
Техника эксперимента . . . . . 102
Модификации метода и возможности применения других комплексных гидридов . . . . . 106
Практические работы . . . . . 109
1. Получение эфирного раствора алюмогидрида лития . . —
2. Иодометрическое определение алюмогидрида лития . . 111
3. Получение несимм.-диалкилгидразинов (восстановление N-нитрозаминов) . . . . . —
4. Получение триметилгидразина (восстановление диметилгидразона формальдегида) . . . . . 113
5. Получение циклопентанола (восстановление циклопентанона) 114
Рекомендуемая литература . . . . . 115

*Глава четвертая.* **Восстановление органических соединений гидразином** 116

Общие сведения . . . . . —
Восстановление гидразином в присутствии металлических катализаторов . . . . . 119
Восстановление гидразином в присутствии окислителей (восстановление диимидом) . . . . . 121
Реакция Кижнера — Вольфа (восстановление карбонильных соединений через гидразоны) . . . . . 126
Практические работы . . . . . 130
Восстановление гидразином в присутствии металлических катализаторов . . . . . —
1. Получение гидразобензола . . . . . —
2. Получение 3-амино-5-нитробензойной кислоты . . . . 131
3. Получение 1,2-диэтилгидразина . . . . . 132
4. Получение 1,2-дипропилгидразина . . . . . —
Восстановление диимидом (гидразином в присутствии окислителей) 133
1. Получение 2,5-диметилгексан-2,5-диола . . . . . —
2. Получение 3,6-диметилоктан-3,6-диола . . . . . —
Реакция Кижнера—Вольфа (восстановление карбонильных соединений через гидразоны) . . . . . 134
1. Получение изоамилбензола . . . . . —
2. Получение н.-амилбензола . . . . . 135
Рекомендуемая литература . . . . . —

*Глава пятая.* **Каталитическое гидрирование** . . . . . 137

Общие сведения . . . . . —
Применение каталитического гидрирования . . . . . 141
Приготовление катализаторов . . . . . 145
Методы гидрирования . . . . . 149

Гидрирование при нормальном давлении (149). Гидрирование под давлением (152).
Практические работы . . . . . 163
Получение катализаторов . . . . . —
1. Получение платиновой черни по способу Вильштеттера . . —
2. Получение двуокиси платины по способу Адамса . . . —
3. Получение палладиевого катализатора на сульфате бария, содержащего 5% палладия . . . . . 164
4. Получение никелевого катализатора на кизельгуре, содержащего 20% никеля . . . . . 165
5. Получение никелевого катализатора разложением формиата никеля (катализатор Сабатье) . . . . . 166
6. Получение скелетного никелевого катализатора марки W-6 . —
7. Получение медного скелетного катализатора . . . . . 168
8. Получение медно-хромового катализатора Адкинса . . 170
Каталитическое гидрирование при атмосферном давлении . . 171
1. Получение янтарной кислоты (гидрирование малеиновой кислоты) . . . . . —
2. Получение гидрохлорида симм.-диизопропилгидразина (гидрирование диметилкетазина) . . . . . 173
3. Получение гидрохлорида симм.-ди-втор.-бутилгидразина (гидрирование метилэтилкетазина) . . . . . 175
Каталитическое гидрирование под давлением . . . . . —
1. Получение циклогексанола из фенола . . . . . —
2. Получение втор.-бутилового спирта из метилэтилкетона и метилизобутилкарбинола из метилизобутилкетона . . . 176
3. Получение 2-этил-1-гексаиола гидрированием 2-этил-2-гексеналя . . . . . 177
4. Восстановительное аминирование метилэтилкетона . . . 178
Рекомендуемая литература . . . . . 179

*Глава шестая.* **Фотохимические синтезы** . . . . . 181

Общие сведения о фотохимических реакциях . . . . . —
Основные типы фотохимических реакций . . . . . 186
Фотоэлиминирование (186). Фотозамещение (189). Фотоизомеризации (193). Фотоприсоединение (196).
Техника эксперимента . . . . . 200
Источники света (200). Реакторы и методика проведения фотолиза (203).
Практические работы . . . . . 205
1. Получение 2,2,4,4-тетраметилоксетан-3-карбоновой кислоты 206
2. Получение *Е*-изомера 4-изонитрозо-2,2,5,5-тетраметилтетрагидрофуранона-3 . . . . . 207
3. Синтез бензпинакона . . . . . —
4. Получение аддукта бензола с малеиновым ангидридом . . 208
Рекомендуемая литература . . . . . 209
*Приложения*
I. Краткие сведения о планировании синтеза сложных органических соединений . . . . . 210
Рекомендуемая литература . . . . . 218
II. Очистка органических растворителей . . . . . —
Получение абсолютного этилового спирта . . . . . —
1. Этиловый спирт 99—99,5%-ной концентрации . . . . . —
2. Этиловый спирт концентрации выше 99,5% . . . . . 223
Очистка растворителей для УФ-спектроскопии . . . . . —
1. Циклогексан (очистка нитрованием) . . . . . —
2. Декалин (очистка сульфированием) . . . . . 224
3. Этиловый спирт (очистка бромированием) . . . . . 226
4. Хроматографическая очистка углеводородных растворителей 227
Рекомендуемая литература . . . . . 228