

УДК 541.124+542.938+542.955+547.397

Г. Т. Татевосян, А. Г. Терзян и М. О. Меликян

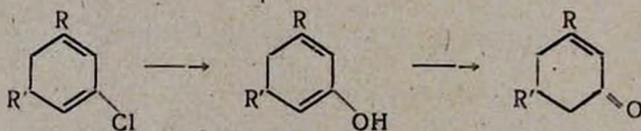
К вопросу о механизме реакции серноокислотного гидролиза хлоридов винильного типа

Способность соединений, содержащих атом хлора при этиленовой связи, подвергаться серноокислотному гидролизу с образованием соответствующих карбонильных соединений была установлена давно. Однако серноокислотный гидролиз хлоридов винильного типа долгое время не находил синтетического применения, что объясняется меньшей доступностью хлорвинильных производных по сравнению с соответствующими карбонильными производными. За последнее время некоторые хлориды винильного типа, являющиеся полупродуктами и отходами химических производств, стали доступными и дешевыми веществами, в связи с чем приобрела практический смысл и реакция их серноокислотного гидролиза.

Эта реакция все чаще используется для установления строения непредельных хлорпроизводных, а также в синтезе различных карбонилсодержащих соединений; реакция серноокислотного гидролиза хлорвинильных производных неоднократно применялась для получения альдегидов, кетонов, кислот, кетокислот и аминокетовов жирного и ароматического ряда.

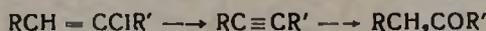
Высказывались некоторые предположения о механизме этой реакции.

Так, по мнению Клагеса и Кневенагеля [1], серноокислотный гидролиз хлорциклогексадиенов в циклогексеноны происходит через обмен атома хлора на гидроксильную группу с последующей кетонизацией энзола:



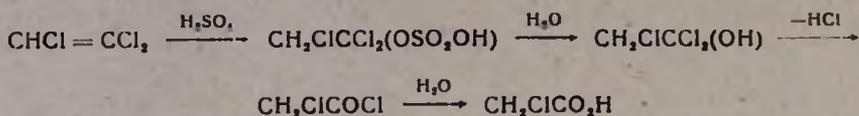
Представление о данном превращении как о реакции нуклеофильного замещения не соответствует общеизвестному факту неспособности хлоридов винильного типа к реакциям двойного обмена; к тому же оно не объясняет каталитического действия кислоты. Таким образом, высказывание Клагеса и Кневенагеля является лишь формально-схематическим изображением общего итога реакции, соответствующим представлениям прошлого столетия и ничего не говорящим об ее истинном механизме.

Согласно другому предположению, при взаимодействии с серной кислотой непредельный хлорид сначала подвергается дегидрохлорированию, после чего имеет место гидратация ацетиленового производного



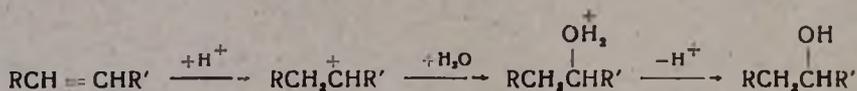
Это предположение было заведомо маловероятным, так как хлориды винильного типа дегидрохлорируются значительно труднее насыщенных хлоридов и в лите-

текающие реакции присоединения серной кислоты, омыления сложного эфира и гидролиза хлорангидрида хлоруксусной кислоты:

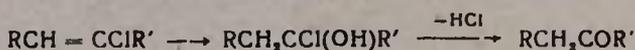


Таким образом, сернокислотный гидролиз хлоридов винильного типа сводится к электрофильному присоединению серной кислоты по этиленовой связи с последующим гидролизом продукта присоединения.

Известно, что родственная реакция гидратации этиленовых углеводородов с помощью серной кислоты, особенно в ее приложении к олефинам с разветвленной цепью, протекает в основном путем непосредственного присоединения иона гидроксид-иона (вернее, молекулы воды) к промежуточному карбениевому иону [3]:

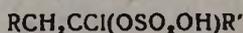


Можно допустить, что и в реакции сернокислотного гидролиза нуклеофильной частицей, присоединяющейся к промежуточному карбениевому иону, является не сульфат-ион, а ион гидроксид-иона:



Надо полагать, что реакция в основном так и протекает при ее осуществлении с разбавленной кислотой при высоких температурах в жидкой или парообразной фазе. Однако это представление, усматривающее в катализаторе-кислоте всего только источник протонов, не объясняет специфического действия концентрированной серной кислоты, вызывающей уже при комнатной температуре скоротечную реакцию, нередко протекающую с выходами, близкими к количественным; при применении же разбавленной серной кислоты или других кислот требуется продолжительное нагревание и продукты гидролиза, как правило, образуются с невысокими выходами, а во многих случаях и вовсе не образуются. Особенно гладкое протекание реакции в концентрированной серной кислоте могло бы быть объяснено тем, что в этом случае гидролизуемое вещество полностью растворено в кислоте и реакция происходит в гомогенной среде, между тем как при применении разбавленной серной или соляной кислоты реакционная смесь состоит из двух взаимно нерастворимых или малорастворимых слоев. Опыт продолжительного кипячения раствора бутил-(γ-хлор)-критилуксусной кислоты (I, R=C₄H₉) в 85%-ной уксусной кислоте показал, однако, что в этом случае, несмотря на гомогенность среды и наличие источника протонов, правда менее эффективного, чем серная кислота, исходное вещество осталось практически неизменным.

Таким образом, причину специфического действия концентрированной серной кислоты следует искать в свойствах продукта присоединения кислоты к хлорвинильному производному:

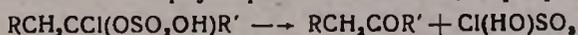


В литературе, насколько нам известно, нет никаких сведений не только о свойствах, но и о самом существовании α -хлоралкилсульфатов. По-видимому, α -хлоралкилсульфаты, подобно соответствующим спиртам, являются совершенно неустойчивыми соединениями, разлагающимися в момент своего образования независимо от присутствия или отсутствия воды в реакционной среде. Но в таком случае продукт „гидролиза“ должен образовываться уже при взаимодействии хлорвинилового соединения со 100%-ной серной кислотой до ее разбавления водой.

Для проверки этого предположения были проведены опыты взаимодействия бутил-(γ -хлор)-кротилуксусной кислоты (I, $R=C_4H_9$) с низкопроцентным олеумом (1—2% свободного серного ангидрида).

При этом были сделаны попытки выделить продукт реакции путем обработки реакционной смеси, до ее разбавления водой, четыреххлористым углеродом, в котором α -бутил- γ -ацетилмасляная кислота (II, $R=C_4H_9$) хорошо растворима. Попытки эти не имели успеха и оказались заведомо неудачными, так как выяснилось, что четыреххлористый углерод не извлекает кислоты (III, $R=C_4H_9$) из растворов в концентрированной серной кислоте и низкопроцентном олеуме, приготовленных растворением готовой кислоты (III, $R=C_4H_9$) в этих растворителях. Невозможность извлечения исходной органической кислоты или продукта ее гидролиза до разбавления смеси водой, по-видимому, объясняется тем, что эти кислоты находятся в растворе в виде соединений типа ацидных солей, образуемых уксусной кислотой и ее производными с безводной серной кислотой [4].

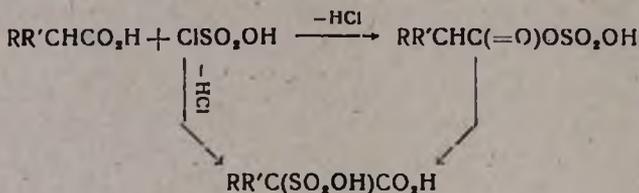
С другой стороны, проведенные опыты выяснили следующее: при смешении бутил-(γ -хлор)-кротилуксусной кислоты с низкопроцентным олеумом, подобно тому как это происходит с содержащей воду концентрированной серной кислотой, имеет место обильное и бурное выделение хлористого водорода, сопровождаемое вспениванием реакционной смеси, заканчивающимся в течение непродолжительного времени; при применении 85%-ной серной кислоты и низкопроцентного олеума выделяется почти одинаковое количество хлористого водорода. Таким образом, неустойчивый продукт присоединения серной кислоты к исходному ненасыщенному хлориду уже в момент своего образования подвергается негидролитическому расщеплению. О природе продуктов расщепления можно судить на основании того обстоятельства, что при замене 85%-ной серной кислоты низкопроцентным олеумом, несмотря на обычное выделение хлористого водорода, выход кетокислоты (III, $R=C_4H_9$) снижается до нескольких процентов вследствие образования значительных количеств продукта ее сульфирования. По-видимому, при разложении промежуточного продукта присоединения наряду с карбонильным соединением образуется вещество, которое в отсутствии воды оказывает сульфлирующее действие на имеющиеся в реакционной смеси органические кислоты. Этим веществом может быть хлорсульфоновая кислота, образующая по схеме:



Если в реакционной смеси присутствует вода, то она гидролизует хлорсульфоновую кислоту; при этом не исключается возмож-

Известия XVIII, 3—4

ность того, что некоторая часть аддукта гидролизуется до самопроизвольного разложения. Кроме того, если гидролиз производится кислотой, содержащей воду, некоторая часть карбонильного соединения может образоваться и непосредственным гидроксигированием промежуточного карбениевого иона. Если же вода отсутствует или имеющегося ее количества недостаточно для полного гидролиза хлорсульфоновой кислоты, последняя сульфурет имеющиеся в смеси органические кислоты, отчасти непосредственно, а в основном, по-видимому, через промежуточное образование замещенных ацетилсерных кислот, легко переходящих в соответствующие сульфокислоты [5]:



Экспериментальная часть

Сернокислотный гидролиз бензил-(γ-хлор)-критилуксусной кислоты. 8 г кислоты (I, R=C₆H₅CH₂) [6] при охлаждении водой и помешивании обработаны 8 мл 84,5%-ной серной кислоты (d=1,78). Обильное выделение хлористого водорода, сопровождающееся вспениванием, продолжалось около 10—15 минут. На следующий день к густой темно-красной смеси прибавлено 8 мл воды и небольшими порциями присыпано 8 г сухого поташа. Смесь с осадком соли несколько раз обработана эфиром, эфирный раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. После удаления большей части эфира получено кристаллическое вещество, которое было отжато и высушено. Получено 6,32 г (85,6%) бесцветных кристаллов с т. пл. 63—64°, перегоняющихся с небольшим разложением при 192—195°/7 мм. Найдено %: С 70,54; Н 7,44. C₁₃H₁₆O₃. Вычислено %: С 70,91; Н 7,28.

Семикарбазон, перекристаллизованный из спирта, имел т. пл. 153—155°.

Бензил-(бутин-2-ил)-уксусная кислота (II, R=C₆H₅CH₂). 6,3 г кислоты (I, R=C₆H₅CH₂) дегидрохлорированы кипячением с раствором 4,5 г едкого кали в 10 г спирта в течение 18 часов. Охлажденная смесь подкислена разбавленной соляной кислотой, продукт извлечен бензолом, раствор промыт водой и высушен сернокислым натрием. После отгонки бензола осталось густое, желтоватое масло, вскоре закристаллизовавшееся. Отжатые кристаллы трижды перекристаллизованы из разбавленного спирта. Получено 3,4 г (63,6%) вещества с т. пл. 91—93°. Найдено %: С 77,41; Н 7,41. C₁₃H₁₆O₂. Вычислено %: С 77,23; Н 6,93.

Действие серной кислоты на бензил-(бутин-2-ил)-уксусную кислоту. К 2,66 г ацетиленовой кислоты (II, $R=C_6H_5CH_2$) при охлаждении ледяной водой и помешивании постепенно прилито 2,35 мл серной кислоты ($d=1,78$). Все условия опыта были те же, что и при сернокислотном гидролизе кислоты (I, $R=C_6H_5CH_2$). После стояния в течение суток реакционная смесь черно-бурого цвета, выделявшая сернистый газ, разбавлена 3 мл воды и серная кислота частично нейтрализована прибавлением 1,25 г сухой соды. Смесь несколько раз обработана эфиром, раствор промыт небольшим количеством воды и высушен. После удаления эфира осталась вязкая смолистая масса. Была сделана попытка перегнать остаток в вакууме; в широком температурном интервале $190-230^\circ/7$ мм перегналось очень немного вязкого вещества, а основная масса продукта представляла собой черную неперегоняющуюся смолу. Получено 0,54 г (18,6%) закристаллизовавшегося в приемнике вещества, которое после перекристаллизации из водного спирта имело т. пл. $63-64^\circ$. Смешанная проба с кетокислотой (III, $R=C_6H_5CH_2$), полученной сернокислотным гидролизом кислоты (I, $R=C_6H_5CH_2$), плавилась при той же температуре.

*Действие уксусной кислоты на *n*-бутил-(γ -хлор)-кротилуксусную кислоту.* Гомогенная смесь 10 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) [6], 15 мл ледяной уксусной кислоты и 3 мл воды кипятилась 7 часов, после чего оставлена на ночь. На следующий день смесь, разбавленная большим количеством воды, несколько раз обработана эфиром, эфирный раствор трижды промыт водой и высушен. После отгонки эфира и перегонки остатка в вакууме получено 8,85 г масла с т. кип. $145-146^\circ/4$ мм и с n_D^{20} 1,4680. Найдено %: Cl 17,20. $C_{10}H_{17}O_2Cl$. Вычислено %: Cl 17,31.

Исходная кислота практически не изменилась.

*Действие 85%-ной серной кислоты и низкопроцентного олеума на *n*-бутил-(γ -хлор)-кротилуксусную кислоту.* В небольшой перегонной колбе 2,5 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) обработаны 2,5 мл низкопроцентного олеума (1,4—1,6% свободного серного ангидрида). Выделяющийся хлористый водород* отводился в сосуд Тищенко, содержащий 75 мл 0,2 н. раствора едкого натра. Взаимодействие сопровождалось вспениванием, усиливавшимся при перемешивании и прекратившимся через несколько минут.

В параллельном опыте 2,59 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) в тех же условиях обработаны 2,5 мл 85%-ной серной кислоты.

* В другом опыте 17,5 г кислоты (I, $R=C_4H_9$) обработаны 17,5 мл того же низкопроцентного олеума. Выделяющийся газ отводился в раствор хлористого бария. После двухдневного стояния раствор хлористого бария слегка помутнел, но осадка не образовалось; таким образом, выделяющийся хлористый водород практически не содержал серного ангидрида.

На следующий день для поглощения щелочью оставшегося в сосудах (но не в самих реакционных смесях) газообразного хлористого водорода через колбочки и соединенные с ними сосуды Тищенко пропущен ток водорода. Результаты опытов приведены в таблице.

Таблица

Концентрация H_2SO_4 в %	Количество кислоты (I, $R = C_4H_9$) в г	Израсходовано NaOH в г	Поглотилось HCl в г	Выход в %
85	2,59	0,2869	0,2642	57,17**
101,8—102	2,5	0,2425	0,2213	49,6**

** Таким образом, примерно половина общего количество хлористого водорода остается растворенной в реакционной смеси.

а) Из реакционной смеси, полученной с 85%-ной серной кислотой, после обычной обработки выделено 2 г (84,8%) кетокислоты (III, $R = C_4H_9$), перегнавшейся при 143—146°/4 мм и образовавшей 2,54 г семикарбазона с температурой плавления после перекристаллизации из воды 140—141°; эти константы совпадают с найденными ранее [6].

б) Из реакционной смеси, полученной с низкопроцентным олеумом, при смешении с водой выделилось незначительное количество масла; разбавленный кислый раствор обработан эфиром. После удаления эфира от просушенного раствора осталось 0,37 г маслообразного продукта, из которого получено 0,215 г перекристаллизованного из воды семикарбазона с температурой плавления 140—141°; выход кетокислоты (III, $R = C_4H_9$) — 7,3%.

К кислому водному раствору после его обработки эфиром прибавлен раствор гидроокиси бария до нейтральной реакции на конго, раствор отфильтрован от осадка сернокислого бария и фильтрат выпарен. Желтоватый осадок бариевой соли сульфокислоты растворен в этиловом спирте, раствор отфильтрован и после удаления некоторой части спирта вещество осаждено прибавлением эфира. Осадок отфильтрован, несколько раз промыт сухим эфиром и высушен в вакуум-эксикаторе. Получено 2,76 г (67,8% из расчета на 2,5 г исходной кислоты) бариевой соли сульфокислоты в виде белого порошка. Найдено %: Ва 20,80. $(C_{10}H_{17}O_6S)_2Ba$. Вычислено %: Ва 20,58

В ы в о д ы

На примере замещенных γ -хлоркротилуксусных кислот подтверждено предположение Симона и Шаванна, согласно которому „сернокислотный гидролиз“ хлоридов винильного типа происходит путем присоединения серной кислоты к этиленовой связи хлорвинильного производного. Продуктами последующего негидролитического распада

неустойчивых замещенных α -хлоралкилсульфатов являются, по-видимому, хлорсульфоновая кислота и карбонильное соединение, образующееся в качестве конечного продукта реакции.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 27 IV 1964

Գ. Տ. Թատեւոսյան, Ա. Գ. Թերզյան և Մ. Օ. Մելիկյան

ՎԻՆԻԼԱՅԻՆ ՏԻՊԻ ՔԼՈՐԻԴՆԵՐԻ ԾՄՄԲԱԹՔՎԱԿԱՆ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո ս ի մ

Վինիլային տիպի քլորիդների ծծմբաթթվական հիդրոլիզի վաղուց հայտնի սեպտիկան վերջին ժամանակներս ստացել է պրեպարատիվ նշանակություն շնորհիվ այն հանգամանքի, որ քլորվինիլային մի քանի ածանցյալների դարձել են էտանդին և մատչելի նյութեր:

Այդ ռեակցիայի մեխանիզմի մասին մի քանի հեղինակներ արել են տարբեր ենթադրություններ, ներկա աշխատանքում հաստատվում է Սիմոնի և Շավաննի կարծիքը, որի համաձայն վինիլային տիպի քլորիդների ծծմբաթթվական հիդրոլիզն ընթանում է քլորվինիլային ածանցյալի կրկնակի կապին ծծմբական թթվի էլեկտրաֆիլ միացումով: Յուրյ է տրված նաև, որ միջակայություն գոյացող տեղակալված անկայուն α -քլորալիլսուլֆատները ենթարկվում են հիմնականում ոչ հիդրոլիտիկ քայքայման: Այդ քայքայման հավանական պրոդուկտներն են քլորսուլֆոնաթթուն և սեպտիկայի վերջնական արդյունք՝ կարբոնիլային միացությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. J. Klages, E. Knoevenagel, Ber. 27, 3019 (1894).
2. L. I. Simon, G. Chavanne, C. r. 176, 309 (1923).
3. C. F. H. Allen in Gilman's, Organic Chemistry 1. N.-Y., 1943, 639; F. C. Fuson, Advanced Organic Chemistry N.-Y., 1950, 54; A. R. Day, Electronic Mechanisms of Organic Reactions. N.-Y., 1950, 16; H. J. Lucas, D. Pressman, Principles and Practice in Organic Chemistry. N.-Y., 1949, 208.
4. М. И. Усанович, А. Наумова, ЖОХ 5, 712 (1935); М. И. Усанович, В. Тартаковская, А. Олейникова, ЖФХ 7, 923 (1935); М. И. Усанович, Т. Сумарокова-В. Удовенко, ЖОХ 9, 1967 (1939).
5. H. J. Backer, W. G. Burgers, J. Chem. Soc. 123, 233 (1925); H. J. Backer, J. H. de Vos, Rec. trav. chim. 43, 297 (1934).
6. Г. Т. Татевосян, М. О. Меликян, ЖОХ 17, 975 (1947).