

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 661.732.Л : 546.97—546.92

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МУРАВЬИНОЙ
КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМОГО
КОМПЛЕКСА РОДИЯ

В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. БАЛЮШИНА и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Научно-производственное объединение «Наирит», Ереван

Поступило 29 XII 1981

В недавно опубликованной работе сообщалось, что муравьиная кислота и ее соли в присутствии водорастворимых фосфиновых комплексов переходных металлов способны восстанавливать различные непредельные соединения в водной среде [1]. Наиболее активным катализатором в этих реакциях оказался водорастворимый сульфированный комплекс родия.

Учитывая теоретический и практический интерес указанной реакции, мы исследовали возможность ее применения для восстановления органических соединений с функциональными группами. В качестве субстратов были использованы непредельные спирты, альдегиды и другие кислородсодержащие соединения. Восстановление проводили используя чистую муравьиную кислоту, формиат натрия, а также их смесь.

В качестве катализатора использовали водорастворимый комплекс родия, содержащий сульфированный фосфиновый лиганд состава $(\text{фрт})_3\text{RhCl}$. Комплекс получен по описанной в литературе методике [1]. Результаты экспериментов приведены в таблице.

Полученные результаты показывают, что водорастворимый комплекс родия катализирует восстановление органических соединений, представленных в таблице. Откуда следует, что при использовании в качестве восстановителя чистой муравьиной кислоты восстановлению подвергается исключительно ненасыщенная углерод-углеродная связь. Степень восстановления в этом случае невелика (табл.)

Использование в качестве восстановительного агента смеси муравьиной кислоты и формиата натрия приводит к восстановлению как ненасыщенной углерод-углеродной связи, так и карбонильной группы с более высокой степенью восстановления по сравнению с чистой муравьиной кислотой.

Интересно отметить, что при наличии в молекуле субстрата одновременно ненасыщенной углерод-углеродной связи и карбонильной группы восстановлению подвергается только первая. Это, по-видимому, можно объяснить более быстрым восстановлением непредельной $\text{C}=\text{C}$ связи с последующей дезактивацией катализатора. Использование формиата натрия в качестве восстановителя приводит к аналогичному ре-

зультату, как и в случае смеси, однако с меньшей степенью восстановления.

Таблица

Восстановление органических соединений в воде в присутствии $(\text{dpm})_2\text{RhCl}$.
Время реакции 1,5 ч

Субстрат	Т. реак- ции; °С	Продукт восстановления	Гидрирующая система		
			HCOOH	HCOOH + HCOONa	HCOONa
выход продукта, %					
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	2	100	69
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	80	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1	66	62
$\text{CH}_2\text{OH}\text{C}\equiv\text{CH}^*$	100	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	95	98	95
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	52	100	41
$\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$	80	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	30	61	47
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	100	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	—	10	—
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	100	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	64	64	31
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	80	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	25	7
$\text{C}_2\text{H}_5\text{CCH}_2$ O	100	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{OCSCH}_3$ O	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCH}_2$ O	7	59	6
$\text{CH}_2=\text{CHOOC}_4\text{H}_9$	100	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_4\text{H}_9$	—	80	15
CH_3 $\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ CH_3	100	CH_3 $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ CH_3	—	15	7

* Имеет место полимеризация.

Полученные результаты открывают определенные возможности для селективного восстановления непредельных кислородсодержащих соединений. В зависимости от природы восстанавливаемого субстрата и используемого восстановительного агента процесс можно проводить более или менее селективно.

Экспериментальная часть

а) В стеклянную дегазированную ампулу помещают 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту (формиат натрия) и восстанавливаемый субстрат в соотношении 1 моль кат.: 100 молей (HCOONa) :20 молей субстрата в 1—2 мл дистиллированной воды.

б) В дегазированную ампулу помещают 0,05 г катализатора, муравьиную кислоту, формиат натрия и субстрат в соотношении 1 моль кат.: 50 молей HCOOH : 50 молей HCOONa : 20 молей субстрата в 1—2 мл дистиллированной воды. Запаянную ампулу нагревают 1,5 ч, после чего охлаждают, вскрывают, вводят соответствующий внутренний стандарт и анализируют хроматографически. Хроматографический анализ продукта восстановления акролеина, винилацетата, масляного

альдегида и аллилового спирта проводили на колонке длиной 1 м×3 мм, содержащей 20 % β.β'-оксидипропионитрила на хромосорбе W с использованием детектора ионизации в пламени. Анализ продуктов восстановления кротонового альдегида, метилэтилкетона и бензальдегида проводили на колонке длиной 1 м×3 мм, содержащей 8% ПЭГ 20 М на хромосорбе W, с использованием детектора ионизации в пламени.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Borowski, D. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouveau Journal Le chimie*, 2, 137 (1977).

Армянский химический журнал, т. 35, № 10, стр. 690—691 (1982 г.)

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 547.211

СИНТЕЗ ДИФЕНИЛ-2,3-БУТАДИЕНИЛФОСФИНА С ПОМОЩЬЮ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

В 1960 г. Петровым и Корнер было изучено взаимодействие винилацетиленовых углеводородов с диалкилфосфидами лития [1]. Авторы установили, что в случае винилметил- и винилэтилацетиленов имеет место 1,4-присоединение с образованием алленовых фосфонатов с выходом ~ 35%. С незамещенным же винилацетиленом авторам не удалось выделить индивидуальных продуктов.

В продолжение исследований по алкилированию вторичных фосфинов [2] и диалкилфосфитов [3] в условиях межфазного катализа нами найдено, что дифенилфосфин гладко реагирует с винилацетиленом при 10—15° в водно-щелочной среде в присутствии каталитических количеств катамина АБ с образованием дифенил-2,3-бутадиенилфосфина с выходом ~ 61%.



К смеси 6 г (0,032 моля) дифенилфосфина в 10 мл тетрагидрофурана, 2,5 г (0,0062 моля) катамина АБ в виде 50% водного раствора и 2,8 г (0,05 моля) технического едкого кали в виде 50% водного раствора при 10—15° и перемешивании в течение 30 мин добавлено 2,2 г (0,04 моля) винилацетилена в 5 мл тетрагидрофурана. Перемешивание продолжалось в течение часа. Реакционная смесь промыта водой, органический слой отделен и после сушки над MgSO₄ и отгонки растворителя перегнан в вакууме. Получено 4,61 г (60,7%) дифенил-2,3-бутадиенилфосфина с т. кип. 153—155°/2 мм. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1595 (бензольное кольцо) и 1960 (аллен). Масс-спектр, M⁺ 238. Индивидуальность вещества установлена с помощью ГЖХ. По данным ПМР, в веществе отсутствует метильная группа.