

BASIC ORGANIC DYES AS AMPEROMETRIC REAGENTS

X. STUDY OF THE INTERACTION OF HALIDE COMPLEXES OF GOLD (III) WITH DIMETHYLTHIONINE

E. N. HOVSEPIAN, G. G. DARBINIAN and G. N. SHAPOSHNIKOVA

The interaction of Au (III) with dimethylthionine has been investigated and the stoichiometry of the interaction determined. The optimal conditions of the determination have been established. The action of foreign ions has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Г. Г. Дарбинян, Арм. хим. ж., 35, 113 (1982).
2. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Тьен Ким Чан. Арм. хим. ж., 35, 27 (1982).
3. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Уч. зап. ЕГУ, № 2, 90 (1981).
4. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Г. Г. Дарбинян, Сб. материалов юбилейных научных сессий Изд. ЕГУ, Ереван, 1981, стр. 181.
5. Е. Н. Овсепян, Г. Н. Шапошникова, Тьен Ким Чан, Межвузовский сб. научных трудов «Химия и химическая технология», 1982, вып. 1, стр. 121.
6. Е. Н. Овсепян, Л. А. Мехалян, Уч. зап. ЕГУ, № 1, 71 (1976).
7. Г. Э. Фирц-Давид, Бланже, Основные процессы синтеза красителей, ИЛ, М., 1957, стр. 364.
8. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, Изд. «Наука», Л., 1967, стр. 182.

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 228—248 (1985 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547: 541.12.012

МЕЖФАЗНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

К. А. КУРГИНЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

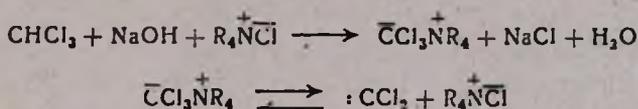
Поступило 19 I 1985

В обзоре обобщены результаты работ по реакциям элиминирования, проведенным по новому межфазному каталитическому методу. Приведены многочисленные примеры успешного применения этого метода в синтезе большого класса олефиновых, диолефиновых, ацетиленовых и других ненасыщенных соединений. Обсужден механизм реакции.

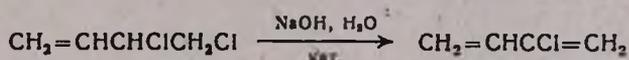
Реакции элиминирования являются одним из общих и широко применяемых методов синтеза ненасыщенных соединений. Их теоретическим и прикладным аспектам посвящены многочисленные исследования. Как показывает анализ имеющихся данных, многие методы элиминирования имеют ряд существенных недостатков. Реакции эти часто проводятся в безводных органических средах с применением высокочувствительных к влаге и пожароопасных щелочных металлов, их алкоголятов, амидов,

жидкого аммиака, автоклавной техники, высоких температур и т. д. Все эти обстоятельства значительно усложняют, а иногда и делают невозможным использование многих методов синтеза ненасыщенных соединений в препаративных целях, а также в производстве. Появление принципа межфазного катализа (МФК) коренным образом изменило методы многих органических реакций, в особенности, таких как алкилирование, циклопропанирование, окисление и т. д. Этим вопросам посвящены многочисленные обзорные статьи и монографии [1, 2]. Реакции элиминирования в условиях МФК до последнего времени относительно мало исследованы, а имеющиеся немногочисленные данные не обобщены. В настоящем обзоре впервые систематизированы исследования в области реакций элиминирования с использованием катализаторов межфазного переноса.

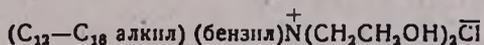
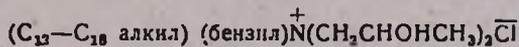
Одной из первых работ по применению МФК в реакциях элиминирования, в частности, α -элиминирования, является разработанный Макошей способ генерирования карбенов взаимодействием галоформов с водными растворами гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей [3].



Почти одновременно с этой работой появилась серия работ Кемпбела и Тернея, посвященных применению четвертичных аммониевых солей в качестве катализаторов в синтезе хлоропрена дегидрохлорированием 3,4-дихлор-1-бутена водной щелочью [4—7].



Применение катализаторов в этом процессе позволило значительно снизить количество параллельно образующегося α -хлоропрена—нежелательной примеси хлоропрена. Наилучшие результаты получены при использовании в качестве катализаторов четвертичных аммониевых солей следующего строения:

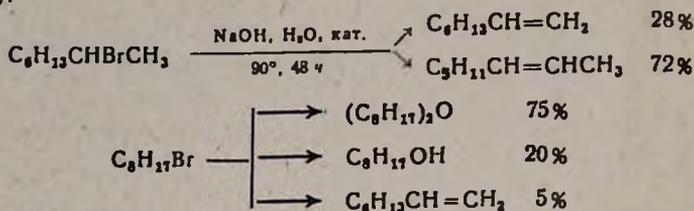


Впервые названными авторами были применены в качестве катализаторов межфазного переноса окиси аминов и фосфониевые соли. В работе [4] найдено, что увеличение концентрации щелочи резко уменьшает скорость дегидрохлорирования 3,4-дихлор-1-бутена в отсутствие катализатора. При добавлении катализатора к 50% водному раствору едкого натра конверсия 3,4-дихлор-1-бутена резко возрастает, достигая 99,4%.

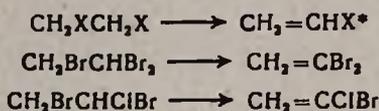
Вышеперечисленные работы Макоши, Кемпбела и сотр. заслуживают особого внимания, поскольку в них впервые четко сформулирована каталитическая роль четвертичных аммониевых солей в реакциях элиминирования и, тем самым, заложена основа для дальнейшего раз-

вития этого метода. Последующие исследования в области реакций элиминирования в условиях МФК показали, что этот метод успешно может быть применен в синтезе большого ряда ненасыщенных соединений — олефинов и их галоидопроизводных, диолефинов, ацетиленов и т. д.

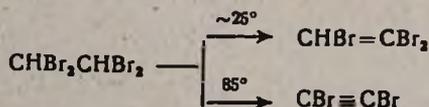
Авторами одной из первых работ, посвященных синтезу олефинов, являются Херriot и Пикер. Ими [8] исследовано взаимодействие 1- и 2-бромоктанов с водными растворами гидроокиси натрия в присутствии катализаторов межфазного переноса. Было показано, что если из 2-бромоктана образуются исключительно продукты отщепления, то в случае 1-бромоктана основными продуктами являются диоктиловый эфир и октанол. Продукт отщепления — октен, образуется лишь в количестве 5%.



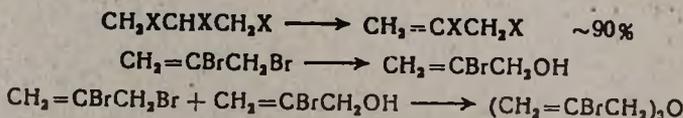
Довольно подробно исследовано дегидрогалогенирование галоидопроизводных этана [9, 10]. Показано, что соединения с двумя или тремя атомами галоида с водными растворами гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств хлористого диметилакил (C₁₀—C₁₃) бензиламмония (катамина АБ) образуют соответствующие галоидолефины.



Дальнейшее увеличение числа атомов галоида в молекуле несколько осложняет ход реакции: наблюдается образование продуктов отщепления как одной, так и двух молекул галоидоводорода, причем продукт последней реакции при высоких температурах становится основным.

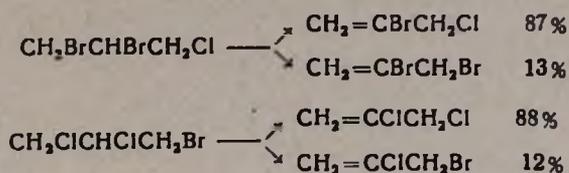


В условиях МФК довольно избирательно и с большой скоростью дегидрогалогенируются 1,2,3-тригалоидопроизводные пропана [9, 10]. Для их превращения в 2,3-дигалоид-1-пропены достаточно всего лишь 5—10 мин. Перемешивание реакционной смеси в случае трибромпропана более 5 мин приводит к снижению выхода дибромпропена в результате его дальнейшего превращения по схеме, включающей стадии гидролиза и алкилирования образовавшегося спирта:



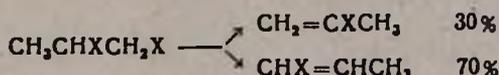
* Здесь и далее X = Cl или Br.

Смешанные хлорбромпроизводные пропана в основном дегидробромируются по схеме:

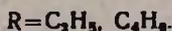
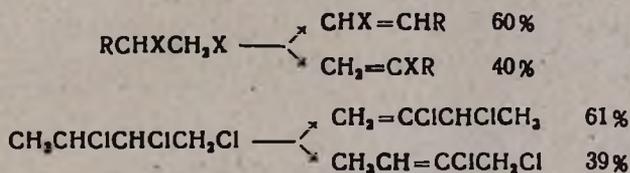


Полученные результаты дают возможность количественно оценить относительную нуклеофугность уходящих групп в реакциях элиминирования.

1,2-Дигалоидопроизводные пропана дегидрогалогенируются труднее и с более низкой избирательностью, образуя смесь галоидоолефинов.



Смеси продуктов получают и при дегидрогалогенировании 1,2-дигалоидопроизводных бутана, гексана и 1,2,3-трихлорбутана [11] в водно-щелочной среде в присутствии межфазных катализаторов.



В случае разветвленных дигалоидбутанов реакция протекает избирательно, например,



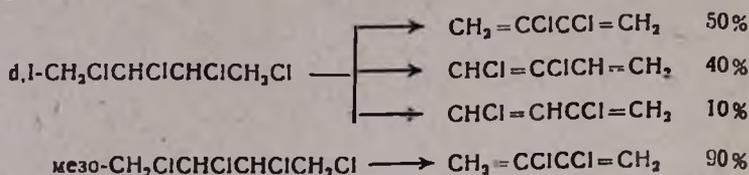
При геминальном расположении галоидных атомов скорость дегидрогалогенирования резко падает. Например, из 2,2-дихлорбутана образуется 2-хлор-2-бутен с выходом всего 5%.



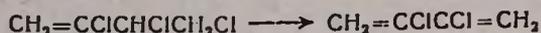
В отмеченных условиях не дегидрогалогенируются 1,3- и 1,4-дигалоидбутаны. Полученные данные свидетельствуют о том, что в межфазных условиях, как и во всех прочих, легче дегидрогалогенируются соединения с вицинально расположенными галоидными атомами. Значительно затрудняет элиминирование также удлинение углеводородной цепи 1,2-дигалоидалканов. Так, если 1,2-дихлор- и 1,2-дибромбутаны дегидрогалогенируются в течение 3 и 1,5 ч, соответственно, то в тех же условиях для дегидрогалогенирования 1,2-дихлор- и 1,2-дибромгексанов требуется 7 и 5 ч, соответственно.

Существенное влияние на состав продуктов дегидрохлорирования оказывают стерические факторы. Это четко видно на примере стереоизомерных 1,2,3,4-тетрахлорбутанов. В то время как дегидрохлориро-

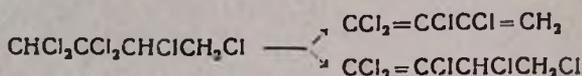
вание d,1-формы приводит к смеси 1,2-, 1,3- и 2,3-дихлор-1,3-бутадиенов, из мезо-формы образуется довольно чистый 2,3-дихлор-1,3-бутадиен [11, 12].



2,3-Дихлор-1,3-бутадиен был получен также Пителкау [13] дегидрохлорированием 2,3,4-трихлор-1-бутена водными растворами гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств сульфониевых, аммониевых или фосфониевых соединений, содержащих алкильные заместители с длинной цепью, например, бис(2-оксипропил)метилгексадецил-аммониййодида.

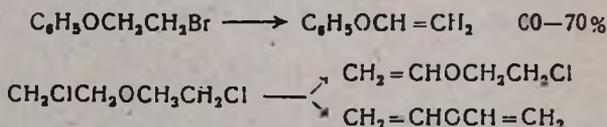


Определенный практический интерес представляет дегидрохлорирование в условиях МФК 1,1,2,2,3,4-гексахлорбутана в 1,1,2,3-тетрахлор-1,3-бутадиен и 1,1,2,3,4-пентахлор-1-бутен, являющийся исходным продуктом для получения 1,1,2-трихлор-1,3-бутадиена [11, 12].



Установлено, что в зависимости от применяемых условий реакцию можно направить в сторону образования одного из вышеназванных продуктов.

Ряд работ посвящен дегидрогалогенированию в межфазных условиях функционально замещенных галоидуглеводородов. В этих условиях осуществлен синтез виниловых эфиров дегидрогалогенированием 2-галоидэтиловых эфиров [14] под действием водных растворов оснований в присутствии ДМСО и хлорида триэтилбензиламмония при 120—150°.

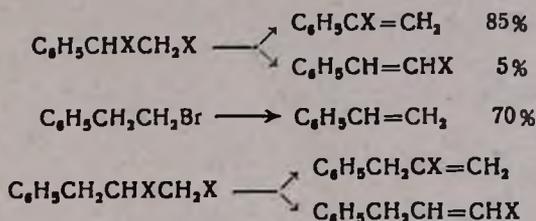


В дальнейшем эта реакция была изучена более подробно [15]. Было установлено, что в качестве депротонирующего агента выступает дим-сильный анион, связанный с катионом катализатора. Позднее было найдено, что алкилвиниловые эфиры, а также галоидаллиловые [9, 11], могут быть получены в водных растворах гидроокиси натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ и в отсутствие ДМСО.

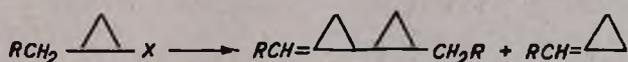


Установлено, что указанная каталитическая система избирательно дегидрогалогенирует и другие функционально замещенные галоидугле-

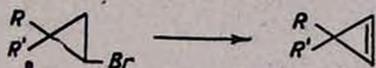
водороды. Так, 1,2-дигалоид-1-фенилэтаны образуют в ней α -галоидстиролы. Несколько труднее дегидробромируется 2-бром-1-фенилэтан. Избирательность реакции снижается при дегидрогалогенировании 2,3-дигалоидпропилбензола, при этом наряду с 2-галоид-2-пропенилбензолом образуются также *цис*- и *транс*-3-галоид-2-пропенилбензолы [9, 10].



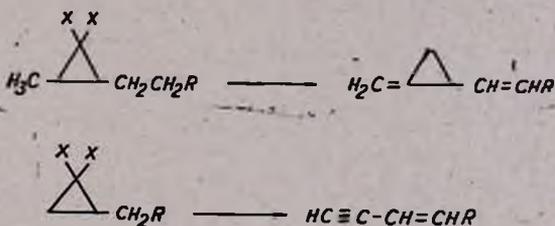
Из циклических соединений изучено дегидрогалогенирование галогенциклопропанов под действием едкого кали в ДМСО в условиях МФК [16]. В качестве основных продуктов при этом получают 2-алкил-1-(2-алкилиденциклопропил)циклопропаны.



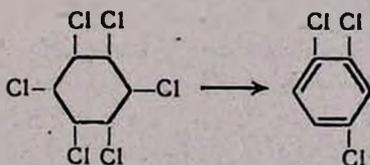
Дегидрогалогенирование гем-диалкилциклопропилбромидов в тех же условиях приводит к циклопропенам.



При дегидрогалогенировании 1,1-дигало-2,3-диалкилциклопропанов образуются винилметиленилциклопропаны, а из 1,1-дигало-2-алкилциклопропанов—енины.

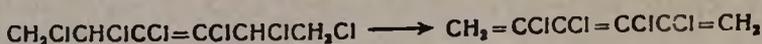


Определенный практический интерес представляет дегидрохлорирование гексахлорциклогексана [9].

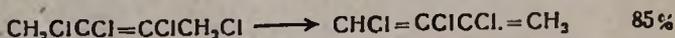
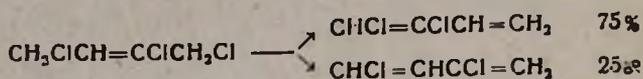


Весьма плодотворным оказалось применение МФК в реакциях элиминирования ненасыщенных галоидпроизводных. Так, из гексахлор-

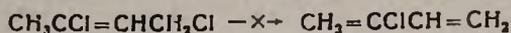
гексена с удовлетворительным выходом получен тетрахлоргексатриен [9].



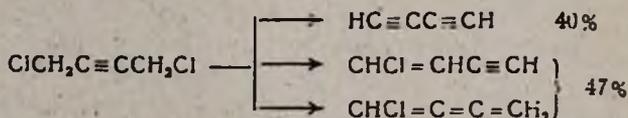
Особый интерес среди реакций элиминирования ненасыщенных галлоидпроизводных представляют реакции 1,4-отщепления [17].



Реакция 1,4-отщепления в условиях МФК в первом случае протекает настолько легко, что может быть осуществлена под действием поташа. Приведенные реакции зачастую сопровождаются гидролизом, что отрицательно сказывается на выходах целевых продуктов. Было обнаружено [18], что при получении α -хлоропрена (первая из этих реакций) увеличение концентрации щелочи подавляет гидролиз, тем самым повышая значительно выход конечного продукта. Интересно отметить, что 1,3-дихлор-2-бутен в вышеуказанных условиях не дегидрохлорируется, в то время как его 2-хлоропроизводное дегидрохлорируется, приводя к дихлорбутadiену [19].



Интересные результаты были получены при 1,4-элиминировании 1,4-дихлор-2-бутина. Известно, что при проведении этой реакции спиртовыми растворами гидроксида калия или натрия получается в основном диацетилен. При переходе же к водным растворам гидроксида натрия в присутствии каталитических количеств катамина АБ наряду с диацетиленом имело место образование хлоренина и хлортриена [17].



Варьированием условий удалось повысить избирательность реакции и получить диацетилен с почти количественным (95%) выходом [20].

Известна и реакция 1,6-элиминирования в условиях МФК. 1,6-Отщеплением гексахлоргексадиена получен пентахлоргексатриен [17].



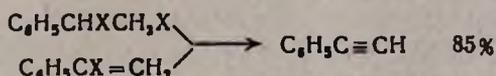
Одним из самых значительных достижений межфазного катализа в реакциях элиминирования является использование его в синтезе ацетиленовых соединений. Первая работа в этой области, появившаяся в литературе сравнительно недавно [21], была посвящена изучению дегидрогалогенирования галлоидорганических соединений 50% водным раствором едкого натра в присутствии бисульфата тетрабутиламмония методом

экстракции ионных пар. Этим путем авторам удалось получить с высокими выходами ряд ацетиленовых соединений.

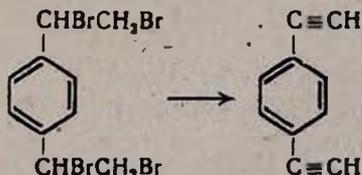


Существенную роль в этих реакциях играет природа аниона четвертичной аммониевой соли. При замене в аммониевой соли гидросульфат-иона на бром-ион реакция дегидрогалогенирования не идет. Попытка авторов провести реакцию в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей не увенчалась успехом.

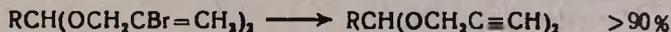
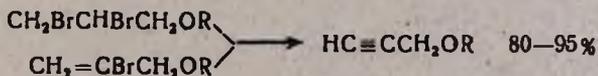
Впервые синтез ацетиленовых соединений в водных растворах в присутствии указанных катализаторов был осуществлен нами в 1979 г. Было установлено, что дигалоидэтил- или галоидвинилбензолы легко дегидрогалогенируются водными растворами гидроокиси натрия или калия в присутствии каталитических количеств катамина АБ с образованием фенилацетилена [22, 23].



Аналогично был получен *n*-диэтинилбензол.



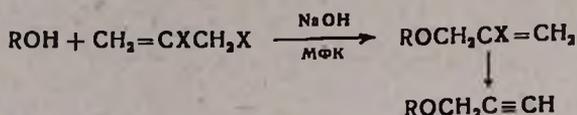
Указанный способ получения фенилацетилена и *n*-диэтинилбензола является достаточно общим и может быть применен для синтеза большого круга ацетиленовых соединений. Так, дегидробромированием 2,3-дибромпропиловых или 2-бром-2-пропениловых эфиров и ацеталей были получены с высокими выходами пропаргиловые эфиры и ацетали, соответственно.



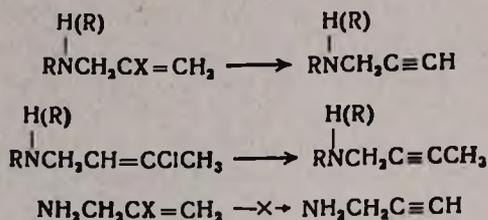
В случае соответствующих хлорэфиров выходы получающихся пропаргиловых эфиров значительно ниже. Аналогичным образом из хлорбутиленовых эфиров были получены бутиниловые эфиры [24]. Следует отметить, что полученные ацетиленовые эфиры в условиях реакции не претерпевают прототропной изомеризации.



В недавно опубликованном сообщении было показано, что при алкировании спиртов 2,3-дигалоидпропенами в условиях МФК происходит дегидрогалогенирование с образованием тройной связи [25].



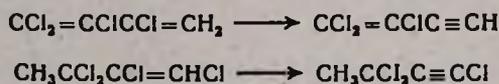
В условиях МФК осуществлен синтез труднодоступных пропаргильных аминов из соответствующих вторичных или третичных галоидаллиловых или хлорбутениловых аминов. Выходы полученных ацетиленовых аминов почти количественные [26]. Пропаргиламин этим путем не удается получить.



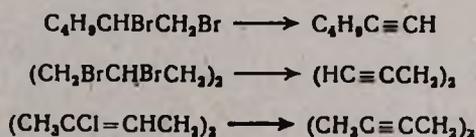
Определенный практический интерес представляет синтез винилацетилена дегидрохлорированием отходов производства хлоропрена из бутадиена—смеси 1,4-дихлор-2-бутена и α -хлоропрена [27, 28].



Аналогично из тетрахлорбутадиена был получен трихлорвинилацетилен [10], а из 1,2,3,3-тетрахлор-1-бутена—1,3,3-трихлор-1-бутин [29].

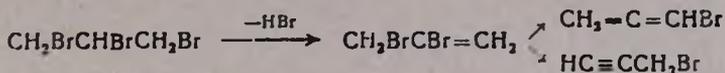


Метод МФК может быть применен и в синтезе ацетиленовых углеводородов. Однако необходимые для протекания реакции высокие температуры делают метод не очень удобным [22].

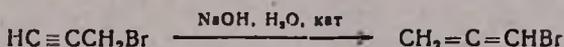


Использование МФК позволило разработать простой и удобный способ получения бромаллена дегидробромированием 1,2,3-трибромпропана или 2,3-дибром-1-пропена [30]. Реакция протекает в 50% водном растворе едкого натра в присутствии четвертичных аммониевых солей и промотирующих добавок—фенолов, спиртов, солей карбоновых кислот. Следует отметить, что в отсутствие последних реакция почти не идет.

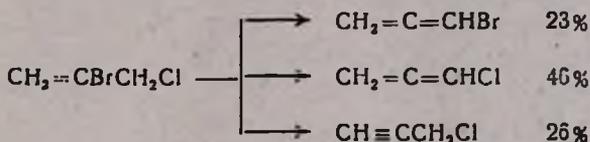
В результате реакции наряду с бромалленом образуется и небольшое количество пропаргилбромида.



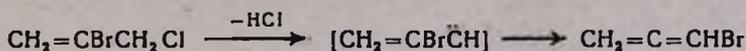
По всей вероятности, бромаллен получается в результате изомеризации первоначально образовавшегося пропаргилбромида, поскольку специально поставленным опытом установлено, что последний в условиях реакции легко изомеризуется в бромаллен.



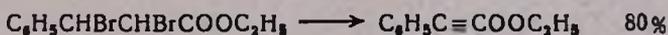
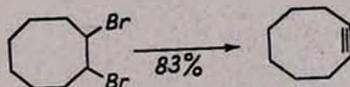
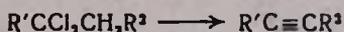
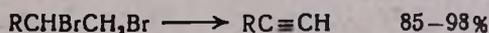
При попытке получить хлораллен дегидробромированием 2-бром-3-хлор-1-пропена неожиданным образом в реакционной смеси наряду с ним были обнаружены бромаллен и хлористый пропаргил.



Образование бромаллена из 2-бром-3-хлор-1-пропена, не содержащего брома у первого и третьего углеродных атомов, свидетельствует о перегруппировке с участием атома брома. По-видимому, перегруппировке предшествует α -элиминирование хлористого водорода, приводящее к бромвинилкарбену по схеме:



Существенный вклад в область реакций элиминирования в условиях МФК внесли работы Демлоу и Лесселя, посвященные каталитическому дегидрогалогенированию в органических растворителях. Ими было показано, что 1,2-дигалогениды в исключительно мягких условиях дегидрогалогенируются *трет*-бутилатом калия в петролейном эфире в присутствии каталитических количеств крауна-6 с образованием 1-алкинов. Геминальные дигалогениды, получаемые из диалкилкетонов ($\text{R}\neq\text{CH}_3$), с очень высокими выходами образуют алкины с ацетиленовой связью в середине, а 2,2-дигалогениды, полученные из метилкетонов,—терминальные ацетилены [31].



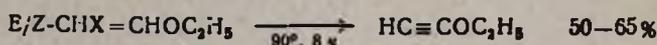
Чрезвычайно мягкие условия проведения реакции (низкая температура и стехиометрическое количество основания) позволили авторам полнос-

тью избежать ацетилен-алленовых изомеризаций, зачастую имеющих место при дегидрогалогенировании другими способами с применением высоких температур и концентрированных оснований. Другое преимущество метода заключается в том, что он дает возможность дегидрогалогенировать и *транс*-1-бромолефины, т. е. осуществить *цис*-отщепление. Впоследствии теми же авторами был упрощен метод [32] применением каталитической системы петролейный эфир—гидроокись калия—тетраоктиламмонийбромид или 18-краун-6. В табл. 1 приводятся различные ацетиленовые соединения, полученные этим методом из вицинальных дигалогенидов.

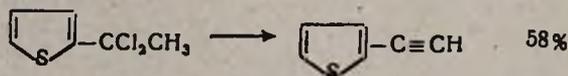
Таблица 1
Синтез алкинов из вицинальных дибромидов

Полученное ацетиленовое соединение	Выход, %	Т-ра и время реакции, ч/°С
$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	79	80/6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$	96	80/1
$(n\text{-Cl})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4(\text{Cl-}n)$	84	20/8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$	98	80/1
$n\text{-C}_7\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CH}$	96	35/8
$n\text{-C}_8\text{H}_9\text{C}\equiv\text{CH}$	92	90/6
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{CH}$	95	90/6
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{19}\text{C}\equiv\text{CH}$	88	90/6
$(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$	86	90/6

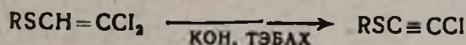
Имеется ограниченное число работ, посвященных синтезу α -ацетиленовых эфиров и ацетиленовых производных тиофена в условиях МФК. Демлоу и Лессель [32] показали, что при дегидрогалогенировании *E/Z*-2-галлоидвинилэтиловых эфиров в петролейном эфире порошкообразным едким кали в присутствии 18-крауна-6 или аликвота-336 получается этилэтиниловый эфир.



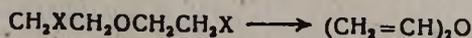
Аналогично из 2-(1,1-дихлорэтил)тиофена получен 2-этинилтиофен.



Использование МФК позволило также значительно упростить процесс получения хлорэтинилсульфидов и довести их выход до 95% [33].

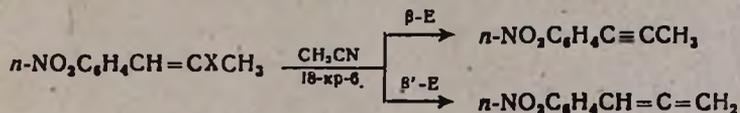


В присутствии едкого кали и дибензо-18-крауна-6 в органических растворителях (диоксан, ксилол) проведено также дегидрогалогенирование 2,2-дигаллоидэтиловых эфиров [34]. Дивиниловый эфир в этих условиях получается почти с количественным выходом.

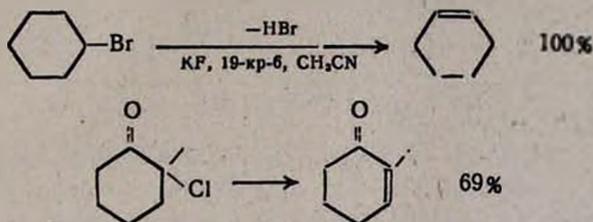


На примере 1,2-дибромоктана довольно подробно изучено действие различных факторов на процесс элиминирования, проводимый в органических растворителях [35, 36]. В качестве межфазных катализаторов использованы различные краун-эфиры. Показано, что гидроокись калия в этих условиях активнее гидроокиси натрия, а гидроокиси лития и кальция инактивны.

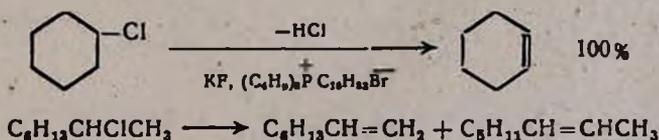
Установлено, что фтор-анионы в условиях МФК могут вести себя и как нуклеофилы, и как основания. Это их свойство было использовано Насо и Ронзини [37] для получения ацетиленовых соединений из соединений общей формулы $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CXR}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$), в которых уходящая группа находится в *транс*-положении. При *цис*-расположении уходящей группы с хорошими выходами образуются аллены:



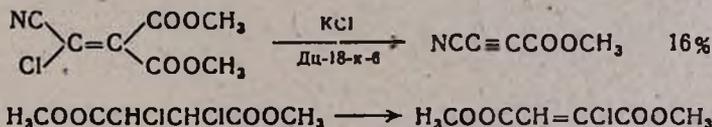
В этих условиях бромциклогексан количественно переходит в циклогексен, а хлорциклогексанон—в соответствующий циклогексенон [38].



Аналогичная реакция осуществлена с использованием в качестве катализаторов солей фосфония [39].



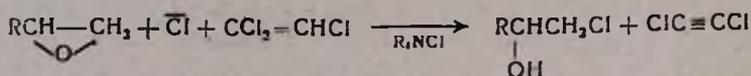
Интересно отметить, что в ряде случаев элиминирования в условиях МФК в качестве основания может быть использован хлористый калий [40].



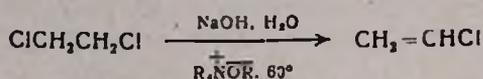
Примечательно, что галоген-ионы ведут элиминирование и в биполярных апротонных растворителях в отсутствие катализаторов [41].

Отмеченные, а также другие работы в этой области ценны не только тем, что представляют препаративный интерес, но и тем, что в какой-то мере проливают свет на понимание роли аниона четвертичной аммониевой соли в реакциях элиминирования.

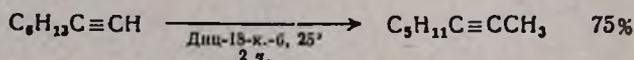
Определенный интерес представляет синтез дихлорацетиленов из трихлорэтилена в неполярном растворителе в присутствии эпоксида [42].



Образование дихлорацетиленов представляется как процесс, в котором хлоранион аммониевой соли присоединяется к эпоксиду с образованием алкоксида тетраалкиламмония, который и дегидрогалогенирует трихлорэтилен. По-видимому, аналогично работает и найденная Шавановым, Толстиковым и сотр. [43] новая каталитическая система фазового переноса. Ими найдено, что алкоксида тетраалкиламмония являются очень активными катализаторами в реакциях элиминирования. В присутствии этих катализаторов почти с количественными выходами были получены такие промышленно важные мономеры, как винилхлорид, винилиденхлорид и хлоропрен.

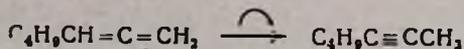


Реакции получения ацетиленовых соединений в условиях МФК очень часто сопровождаются ацетилен-алленовой перегруппировкой, и, естественно, что этот вопрос также не оставался вне поля зрения исследователей. Демлоу и Лессель [35] показали, что нагревание 1-октина с *трет*-бутилатом калия и каталитическим количеством 18-крауна-6 приводит к 2-октину.

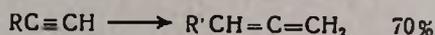


По каталитической активности в реакциях изомеризации 18-краун-6 значительно уступает дициклогексан-18-крауну-6.

Отсутствие аллена в продуктах реакции свидетельствует о том, что изомеризация 1-алкина в 1,2-диен является лимитирующей стадией. Об этом также говорит быстрая изомеризация 1,2-гептадиена в указанных условиях.

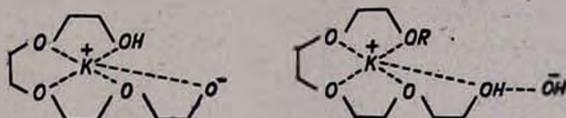


Интересно отметить, что заменой *трет*-бутилата калия на гидроксид калия осуществлена избирательная ацетилен-алленовая изомеризация 1-алкина [34].



Недавно появилась интересная работа Кимуры и Регена [44], в которой было показано, что полиэтиленгликоли (ПЭГ) являются высокоэффективными и селективными катализаторами в реакциях элиминиро-

вания в двухфазных системах. Установлено, что в каталитической активности, например, тетраэтиленгликоль не уступает обычным катализаторам фазового переноса, а пентаэтиленгликоль и ПЭГ 600 и 3400 обладают более высокой активностью. Любопытно, что при замещении в ПЭГ одной гидроксильной группы на алкоксильную каталитическая активность снижается вдвое, а замена двух концевых ОН-групп приводит к полной дезактивации ПЭГ. Отмеченные, а также другие данные дали авторам основание для предположения, что в этом процессе каталитическим действием обладает основание, имеющее краунообразную структуру.



В табл. 2 приводятся данные по дегидробромированию ряда бромидов с использованием в качестве катализатора ПЭГ-600.

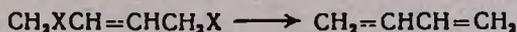
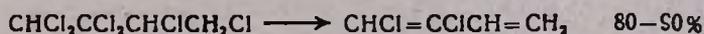
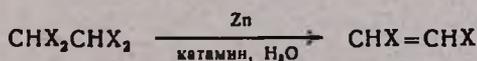
Таблица 2'

Дегидробромирование некоторых бромидов в присутствии ПЭГ-600

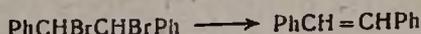
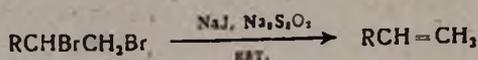
Бромиды	Продукты	Щелочь	Т, °С	Время, ч	Выход, %
$C_6H_5CHBrCH_2Br$	$C_6H_5C \equiv CH$	КОН (NaOH)	70	1	84 (51)
$CH_3(CH_2)_7CHBrCH_2Br$	$CH_3(CH_2)_7C \equiv CH$	КОН (NaOH)	80	3	72 (66)
$C_6H_5CH_2CH_2Br$	$C_6H_5CH=CH_2$	NaOH	23	0,5	99
цикло- $C_6H_{11}CHBrCH_2Br$	ц- $C_6H_{11}C \equiv CH$	NaOH	80	5	68
эритро- $C_4H_9(CHBr)_2C_4H_9$	$C_4H_9C \equiv CC_4H_9$	NaOH	80	18	5
трео- $C_4H_9CHBrCHBrC_4H_9$	$C_4H_9C \equiv CC_4H_9$	NaOH	80	18	93
$C_6H_5OCH_2CH_2Br$	$C_6H_5OCH=CH_2$	КОН	50	3	92
$C_6H_{13}CHBrCH_3$	$C_6H_{13}CH=CH_2$	КОН	80	2	82

Устойчивость ПЭГ по отношению к концентрированным растворам щелочей при высоких температурах делает их весьма перспективными катализаторами в реакциях элиминирования, в особенности, в трехфазных системах.

МФК успешно был применен и в реакциях элиминирования галогенов [45]. Было показано, что полигалогидроорганические соединения легко дегалогенируются цинком в воде в присутствии четвертичных аммониевых солей. Этим путем был синтезирован ряд алкенов и их галогенопроизводных.

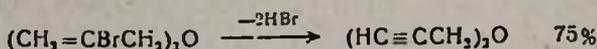
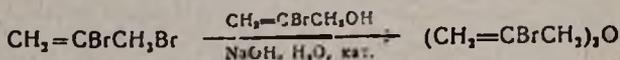
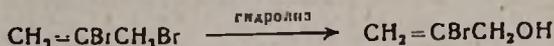
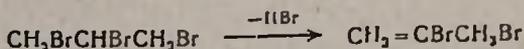
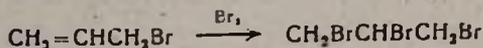


С высокими выходами получают олефины также при взаимодействии винциальных дибромидов с водным раствором иодистого натрия и тиосульфата натрия в присутствии четвертичных аммониевых солей.



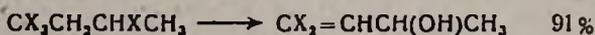
Эти исследования подробно рассмотрены в работе [46].

МФК был использован и в реакциях элиминирования, совмещенных с другими реакциями. Так, например, нами разработан способ получения дипропаргильового эфира из бромистого аллила. Этот процесс включает в себя пять реакций, которые благодаря применению МФК осуществляются в одном реакторе без выделения и очистки промежуточных соединений.

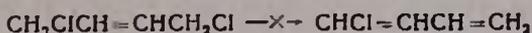
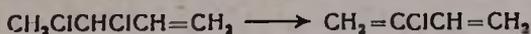


В процессе полностью исключены органические растворители и такие обычные приемы как экстракция, вакуумная перегонка.

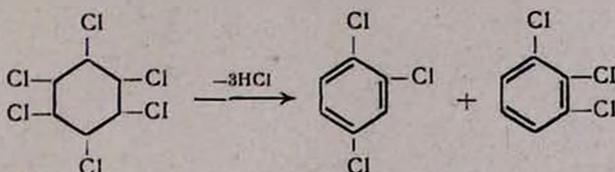
Применение МФК позволило проводить совмещенные процессы и в разбавленных водных растворах гидроокисей щелочных металлов. Рейгард и Эрнст [47] запатентовали способ получения спиртов общей формулы $\text{X}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ одновременным дегидрогалогенированием и гидролизом тетрагалондбутанов в водных растворах гидроокиси калия в присутствии каталитических количеств четвертичных аммониевых солей.



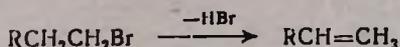
Реакции элиминирования галогидроорганических соединений с использованием катализаторов межфазного переноса, как нам кажется, тесно связаны с реакциями дегидрохлорирования с использованием аммониевых оснований, поэтому нами рассмотрены также работы в этой области. Патенты, посвященные этому вопросу, в основном, относятся к проблеме уменьшения количества образовавшегося α -хлоропрена при дегидрохлорировании 3,4-дихлор-1-бутена в β -хлоропрен. В работах [48, 49] предложен интересный способ, заключающийся в избирательном дегидрохлорировании 3,4-дихлор-1-бутена или его смеси с 1,4-дихлор-2-бутеном в присутствии анонообменной смолы ОН-формы. Интересно, что 1,4-дихлор-2-бутен в этих условиях не дегидрохлорируется.



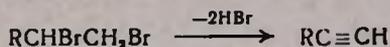
Аниониты были также использованы в реакциях парафазного дегидрогалогенирования [50]. Так, в работе Галата [51] и в английском патенте [52] сообщалось, что при нагревании гексахлорциклогексана до 250° в присутствии сильноосновного анионита—амберлита ИРА-400 отщепляется хлористый водород с образованием смеси 1,2,4-трихлор- и 1,2,3-трихлорбензолов (в соотношении 7,5 : 1).



По этому методу в работе [53] осуществлено дегидрогалогенирование бромпроизводных ряда углеводородов и получены соответствующие олефины.

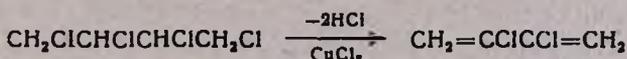


Интересна и другая работа [54] тех же авторов, где проведено дегидробромирование 1,2-дибромпарафинов при помощи слабоосновного анионита амберлита ИР-48, и получены соответствующие ацетиленовые углеводороды с выходами ~40%.



Попытки получить фенилацетилен из дибрида стирола и 1-фенил-2,3-дибромпропана в этих условиях оказались неудачными.

Каталитическое действие на отщепление галоидоводорода из галогидроорганических соединений водно-щелочными растворами могут оказывать также неорганические соли. Недавно в работе Малана [55] было показано, что скорость дегидрохлорирования мезо-1,2,3,4-тетрахлорбутана водно-щелочными растворами значительно увеличивается при добавке каталитических количеств солей меди. При этом конверсия и выход образовавшегося 2,3-дихлор-1,3-бутадиена также значительно увеличиваются.



Роль хлорной меди в процессе не совсем ясна. По-видимому, ее присутствие увеличивает растворимость тетрахлорбутана в водном растворе гидроксида натрия, улучшая таким образом контакт реагентов. На наш взгляд, указанная реакция может служить своеобразным примером межфазного катализа.

Кинетика элиминирования в условиях МФК почти не изучалась. В работе [56] приведены данные по влиянию длины цепи радикала ам-

мониевой соли на выход стирола при дегидробромировании 1-бром-2-фенилэтана водным раствором гидроокиси натрия (табл. 3).

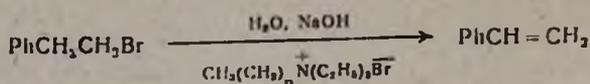
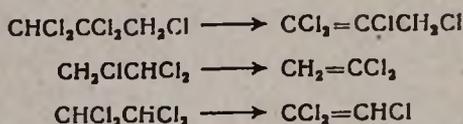


Таблица 3

п	Выход, %	п	Выход, %
1	3	6	45
2	7	7	44
3	12	8	42
4	50	11	38
5	53		

Из данных табл. 3 видно, что даже незначительное удлинение радикала (на одну CH_2 группу) приводит к резкому увеличению скорости реакции.

Трегером с сотр. [57, 58] изучена кинетика водно-щелочного дегидрохлорирования 1,1,2,2,3-пентахлорпропана, три- и тетрачлорэтанов.



Показано, что процесс адекватно описывается моделью МФК. Получены константы и энергии активации процесса.

В настоящее время нет единого мнения о механизме межфазного катализа вообще и, в частности, в реакциях элиминирования. Очень много факторов, нередко противоречивых, определяют ход межфазных реакций, что не позволяет объединить их в одну стройную теорию. В недавно вышедшей монографии Юфита [59] сделана попытка рассмотреть с единой точки зрения механизм межфазного катализа. Приведенные в монографии многочисленные данные и рассуждения весьма полезны и при обсуждении механизма реакций элиминирования.

В принципе механизм реакций элиминирования в условиях МФК должен быть сходным с механизмом алкилирования $\text{C}-\text{N}$ кислот, т. к. первые стадии обеих реакций включают в себя отрыв протона. Процесс депротонирования может происходить как в органической фазе, так и на поверхности раздела фаз (ПРФ). Макоша [60, 61] и Демлоу [32, 62] на основании ряда наблюдений считают, что первый этап реакции—отрыв протона от $\text{C}-\text{N}$ кислоты—происходит на ПРФ. Четвертичные аммониевые катионы (Q^+), реагируя с генерированным карбанионом, образуют растворимые в органической фазе ионные пары, которые, мигрируя в глубь органической фазы, претерпевают дальнейшие превращения.

Трудно представить аналогичную ситуацию в случае реакций элиминирования, когда в молекуле $\text{C}-\text{N}$ кислоты по соседству с потен-

циальным карбанионным центром находится уходящая группа. В этом случае за образованием карбаниона на ПРФ немедленно последует выброс аниона с образованием кратной связи по E2 или E1cB механизму. Естественно, что в этом случае не очень ясна роль МФК.

Можно было предположить, что элиминирование происходит под действием перешедших в органическую фазу ионов OH^- четвертичной аммониевой гидроокиси, образовавшейся в результате обменной реакции на ПРФ. Однако и такое объяснение полностью не отражает особенностей процесса. Известно, что реакции элиминирования в основном проводятся в концентрированных растворах щелочей. В таких растворах OH^- ионы образуют стабильные гидраты $\text{OH}^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, теплота образования которых достаточно велика—510 кДж/моль [59]. В таком гидратированном виде OH^- ионы, по-видимому, не активны, поскольку в отсутствие катализаторов в указанных растворах элиминирование не идет. Следовательно, если даже допустить переход OH^- ионов в органическую фазу, то они должны быть в виде гидратов. Переход же OH^- ионов в органическую фазу без гидратной оболочки возможен только при энергетически выгодной пересольватации. Имеющиеся же литературные данные свидетельствуют о том, что при гидратации OH^- и галоген-анионов выделяется значительно больше энергии, чем при сольватации тех же анионов органическими растворителями, т. е. пересольватация—термодинамически невыгодный процесс.

Очень примечателен отмеченный Макошей факт. Было показано, что в двухфазной системе органический растворитель—50% водный раствор едкого натра более 99% хлорида триэтилбензиламмония остаются в органической фазе в виде хлорида, и что в ряду SO_4^{2-} , F^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- каждый анион почти количественно вытесняется своим правым соседом из органической фазы. Если учесть, что в экспериментах используются малые количества катализатора, и образуются значительные количества Cl^- или Br^- анионов в результате элиминирования, то можно предположить, что концентрация анионов OH^- в органической фазе практически ничтожна. Таким образом, приведенные данные дают основание предположить, что из концентрированных растворов щелочей экстракции OH^- ионов, по-видимому, не происходит, и, по всей вероятности, исключается возможность протекания элиминирования в глубине органической фазы. С другой стороны, отсутствие субстрата и катализатора в конц. растворе щелочи исключает возможность протекания реакции и в водной фазе. Остается единственная возможность—протекание реакции на ПРФ. При обсуждении этой возможности очень плодотворным может оказаться привлечение следующих фактов.

Скорость реакций элиминирования в конц. растворах щелочей, где активность OH^- ионов приблизительно на два порядка выше, чем в разбавленных растворах [63], в значительной степени зависит от природы используемой щелочи. Так, например, нами было показано, что в концентрированных растворах едкого кали реакции элиминирования идут ~ в 2 раза быстрее, чем в таких же растворах едкого натра. Того же порядка различие коэффициентов активностей OH^- в насыщенных растворах едкого кали и едкого натра, равных 55,4 и 33,7, соответст-

венно. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что реакцию элиминирования в условиях МФК вызывают непосредственно ионы OH^- , находящиеся в водной фазе, а не гидроокись аммония $\overset{+}{\text{Q}}\bar{\text{O}}\text{H}$, т. к. скорость элиминирования в этом случае не должна зависеть от способа генерирования $\overset{+}{\text{Q}}\bar{\text{O}}\text{H}$.

Для объяснений механизма элиминирования очень полезным может оказаться предположение, выдвинутое Макошей [60]. Автор отмечает, что катион катализатора Q^+ может принять непосредственное участие в стадии депротонирования, снижая энергию переходного состояния реакции отрыва протона вследствие влияния положительного заряда с противоположной стороны реакционного центра. Видимо, такое действие, а точнее, содействие катализаторов межфазного переноса играет решающую роль в реакциях элиминирования.

По-видимому, невторостепенную роль в реакциях элиминирования играет и анион катализатора. Видимо, аналогично реакциям элиминирования, катализируемым ионами галогенов в биполярных растворителях [41], стадия депротонирования в условиях МФК сопровождается и активизируется атакой аниона QX^- на α -атом углерода «с тыльной стороны» по отношению к связи $\text{C}-\text{X}$, как это имеет место в случае $\text{S}_{\text{N}}2$ замещения. В пользу этого предположения свидетельствуют также известные данные об образовании достаточно стабильных комплексов четвертичных аммониевых солей с органическими молекулами [59]. Конечно, указанные доводы и предположения не выходят из рамок вероятных рассуждений, и для их подтверждения требуются веские экспериментальные доказательства.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Вебер, Г. В. Гокель, Межфазный катализ в органическом синтезе, Изд. «Мир», М., 1980.
2. Л. А. Яновская, С. С. Юфит, Органический синтез в двухфазных системах, Изд. «Химия», М., 1982.
3. М. Makosza, A. Wawrzyniewicz, *Tetrah. Lett.*, 1969, 4659.
4. Фр. пат. № 1525661;
5. Пат. США № 3639492; РЖХ, 22Н22П (1972).
6. Пат. США № 398 1937; РЖХ, 13Н19П (1977).
7. Пат. США № 3876716; РЖХ, 7Н12П (1976).
8. А. W. Herriott, D. Picker, *Tetrah. Lett.*, 1972, 4521.
9. К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, А. Е. Калайджян, Г. А. Чухаджян, *Арм. хим. ж.*, 32, 945 (1979).
10. И. М. Ростомян, Канд. диссерт., Ереван, 1981.
11. К. А. Кургиян, А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, *Арм. хим. ж.*, 34, 422 (1981).
12. Авт. свид. СССР № 771081; Бюлл. изобр. № 38 (1980).
13. Герм. пат. № 2545341;
14. Авт. свид. СССР № 484209; Бюлл. изобр. № 34 (1975).
15. С. М. Шостаковский, В. Н. Мочалов, В. И. Каденцев, О. М. Нефедов, IV симпозиум по орг. синтезу, Тезисы докл., Изд. «Наука», М., 1984, стр. 29.
16. А. И. Дьяченко, Л. Г. Менчиков, С. А. Агрэ, О. М. Нефедов, IV симп. по орг. синтезу, Тезисы докл., Изд. «Наука», М., 1984, стр. 5.
17. А. Е. Калайджян, И. М. Ростомян, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, *Арм. хим. ж.*, 33, 57 (1980).

18. Э. М. Асатрян, Г. С. Григорян, А. Ц. Малхасян, Г. Т. Мартиросян, Арм. хим. ж., 36, 527 (1983).
19. Р. А. Казарян, Э. Е. Коплянян, Н. А. Папазян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 33, 922 (1980).
20. И. М. Ростомян, А. Исраелян, Э. Л. Саркисян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 36, 408 (1983).
21. A. Gorgies, A. Le Cog, Tetrah. Lett., 1976, 4723.
22. А. Е. Калайджян, К. А. Кургиян, И. М. Ростомян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 33, 845 (1980).
23. Авт. свид. СССР № 804622; Бюлл. изобр. № 6 (1981).
24. А. Е. Калайджян, С. Г. Акопян, С. В. Аракелова, К. А. Кургиян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 402 (1982).
25. В. А. Тарасов, У. Х. Агаев, Н. И. Ибрагимов, Р. А. Агаев, В. Г. Джаваров, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл., Изд. «Наука», М., 1984, стр. 64.
26. К. А. Кургиян, С. В. Аракелова, А. Е. Калайджян, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл., Изд. «Наука», М., 1984, стр. 82.
27. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 201 (1982).
28. С. М. Миракян, Н. М. Давтян, Э. М. Аракелян, Г. А. Чухаджян, Арм. хим. ж., 35, 133 (1982).
29. Р. А. Казарян, Г. М. Мкрян, Арм. хим. ж., 35, 721 (1982).
30. К. А. Кургиян, С. В. Аракелова, А. Е. Калайджян, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл. Изд. «Наука», М., 1984, стр. 84.
31. E. V. Dehtlow, M. Lessel, Liebig's Ann. Chem., 1980, 1.
32. E. V. Dehtlow, M. Lessel, Tetrah., 37, 1653 (1981).
33. С. Г. Середкина, А. Н. Мирскова, М. Г. Воронков, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл. Изд. «Наука», М., 1984, стр. 74.
34. Н. Е. Федорченко, В. Н. Пономарев, М. А. Алескеров, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл. Изд. «Наука», М., 1984, стр. 79.
35. М. А. Алескеров, Т. М. Гусейнова, В. Н. Пономарев, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл. Изд. «Наука», М., 1984, стр. 80.
36. Г. М. Гусейнова, Ф. Х. Агаев, Г. Х. Ходжиев, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл., Изд. «Наука», М., 1984, стр. 82.
37. F. Naso, L. Ronzini, J. Chem. Soc. Perkin. Trans., 1, 340 (1974).
38. C. Liotta, H. Harris, J. Am. Chem. Soc., 96, 2250 (1974).
39. D. Landini, F. Montanasi, F. Rolla, Synthesis, 1974, 428.
40. P. Ikmon, H. Hall, Tetrah. Lett., 1975, 2429.
41. М. А. Алескеров, С. С. Юфит, В. Ф. Кучеров, Усп. хим., 47, 235 (1978).
42. B. Dobinson, G. Craen, Chem. Ind. (London), 1972, 214.
43. С. С. Шаванов, Г. А. Толстиков, Т. В. Шутенкова, Н. А. Рябова, Ф. Х. Низамудинов, Е. В. Шурупов, IV симпози. по орг. синтезу, Тезисы докл., Изд. «Наука», М., 1984, стр. 7, 87, 91.
44. J. Kimura, S. Kegen, J. Org. Chem., 47, 2493 (1982).
45. Авт. свид. СССР № 882990; Бюлл. изобр. № 43 (1981).
46. D. Landini, S. Quici, F. Rolla, Synthesis, 1975, 396.
47. Герм. пат. № 2655007; РЖХ, 5Н25П (1979).
48. Пат. США № 3697609; РЖХ, 22Н27П (1973).
49. Яп. пат. № 19812; РЖХ, 14Н31П (1968).
50. В. И. Исагулянц, Ионообменный катализ, Изд. АН Арм.ССР, 1975, стр. 143.
51. A. Galat, J. Am. Chem. Soc., 74, 3890 (1952).
52. Англ. пат. № 71960; С. А. 49, 6996 (1955).
53. Z. Zaftridis, P. Mastagell, С. г., 238, 821 (1954).
54. Z. Zaftridis, P. Mastagell, O. Rerre, С. г., 240, 438 (1955).
55. Пат. США № 3514496; С. А., 73, 24890 (1970).
56. J. Dockx, Synthesis, 1973, 441.
57. Ю. А. Трезер, В. В. Лебедев, С. Г. Смирнов, Л. П. Кузнецов, Ф. С. Сировский, Кин. и кат., 34, 352 (1983).

58. Ф. С. Сировский, С. М. Величко, Ю. А. Трегер, А. Л. Чимишкян, III Всесоюзн. конф. «Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов», Тезисы докл., Баку, 1981.
59. С. С. Юфит, Механизм межфазного катализа, Изд. «Наука», М., 1984, стр. 265.
60. М. Макоша, Усп. хим., 46, 2174 (1977).
61. М. Makosza, Chemie in unseerr Zeit., 12, № 5 (1978).
62. E. V. Dehmlow, Angew. Chemic., 69, 52 (1977).
63. Вопросы физ. химии растворов электролитов, под ред. Г. И. Микулина, Изд. «Химия», Л., 1968, стр. 61.

Армянский химический журнал, т. 38, № 4, стр. 248—253 (1985 г.)

УДК 547.841—547.421

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ И КЕТАЛЕЙ С ТРИЭТИЛСИЛАНОМ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА И ВОССТАНОВЛЕННОГО НИКЕЛЯ

Т. К. КИЛАДЗЕ, И. А. МЕЛЬНИЦКИЙ, И. В. МИРОНОВ, Е. А. КАНТОР,
Д-р Л. РАХМАНКУЛОВ и Р. А. КАРАХАНОВ

Уфимский нефтяной институт

Поступило 2 VIII 1984

Исследовано взаимодействие 1,3-диоксациклоалкенов с триэтилсиланом в присутствии протонных и апротонных кислот, приводящее к алкокси (триэтилсилокси) алканам. При использовании никелевого катализатора образуются лишь продукты раскрытия ацетильной связи.

Табл. 3, библиограф. ссылки 8.

Взаимодействие незамещенных 1,3-диоксациклоалканов с триэтилсиланом в присутствии некоторых кислот Льюиса приводит к метокси(триэтилсилокси)алканам с выходами до 85% [1, 2]. Несимметричные, замещенные при С(4) циклические формали конкурентно гидросилилируются по обеим С—О-связям, причем соотношение образующихся метокси(триэтилсилокси)алканов определяется природой и размерами заместителей [3].

Циклические формали проявляют высокую активность при гидросилилировании и в присутствии восстановленного никеля. В этом случае выходы метокси(триэтилсилокси)алканов составляют 89—98% [4].

Поведение циклических ацеталей при гидросилилировании несколько отличается от поведения циклических формалей. Так, например, при взаимодействии 2-метил-1,3-диоксолана (I) с триэтилсиланом в присутствии безводного дихлорида цинка, помимо 1-этокси-2-(триэтилсилокси)этана, образуется значительное количество 1,2-ди(триэтилсилокси)этана (XXII) [1].

В продолжение исследования гидросилилирования ацеталей нами изучено взаимодействие 1,3-диоксациклоалканов II—VI с триэтилсиланом. В присутствии апротонных и протонных кислот выходы ожидаемых продуктов гидросилилирования—алкокси(триэтилсилокси)алканов IX—XIII не превышают 20% (табл. 1). Конверсия исходных соединений II—VI за 2 ч в присутствии большинства испытанных катализаторов до-