

~~Н. Дорофеев~~ко, Ю. А. Жданов,
~~В. И. Дулен~~ко, С. В. Кривун

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА
И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ
В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Ответственный редактор доц. В. И. Минкин

Редактор И. Я. Зархина
Технический редактор М. И. Павличенко
Корректор Т. П. Зенкова

Изд. № 7/302. Сдано в набор 30-XI 1964 г. Подписано к печати 19-I 1965 г. Формат 60 x 84/16. Объем 9,25 физ. л., 8,3 усл. п. л., 8,5 уч.-изд. л. ПК 16074. Тираж 1000.
Издательство Ростовского университета, Энгельса, 105
Типография им. Калинина Областного Управления по печати в г. Ростове-на-Дону.
Заказ № 320. Цена 45 коп.

ВВЕДЕНИЕ

Каталитические процессы играют важную роль в химической промышленности и в различных областях препаративной органической химии. Поэтому изыскание, изучение и применение новых эффективных катализаторов относятся к числу важнейших задач органического синтеза.

В последнее время внимание многих исследователей все более привлекают кислотные катализаторы, среди которых важное место занимают хлорная кислота и ее соединения. Если до 1950 г. хлорная кислота практически не применялась в органическом синтезе, то в течение последних 10—15 лет появилось более 500 работ и патентов по использованию HClO_4 и ее соединений в реакциях ацилирования, алкилирования, дегидрирования, конденсации, циклизации, полимеризации и в других областях органической химии.

Специфичность применения хлорной кислоты во многих реакциях органического синтеза обусловлена тем, что из минеральных кислот [1] HClO_4 является наиболее сильной, однако, в отличие от других кислородных кислот хлора, брома и йода, она обладает при обычных температурах значительно меньшей окислительной способностью.

Широкому применению хлорной кислоты в органическом синтезе в течение многих лет очень мешали преувеличенные представления о ее взрывоопасности. Однако если работа с безводной хлорной кислотой действительно небезопасна, то применение водной кислоты (30, 60 и 72%-ной), которая к тому же в ряде случаев используется в незначительных количествах, практически не представляет опасности. Часто применяемые растворы безводной хлорной кислоты в уксусной кислоте или ангидриде, содержащие менее 55% HClO_4 (по объему), также вполне безопасны, так как они не способны к детонации и взрыву [2].

В течение последнего времени накопилось много экспериментальных данных, связанных с применением хлорной кислоты и ее соединений в различных областях органической химии. Эти работы нуждаются в обобщении и систематизации, так как обзорные статьи [2—4] уже устарели и являются далеко не полными.

Цель настоящей монографии — по возможности дать полный литературный обзор о применении хлорной кислоты и перхлоратов в различных областях органической химии. Хотя в течение последних лет авторы проводили свои исследования в некоторых из указанных областей, это лишь отчасти освобождает их труд по систематизации и обобщению обширного материала от возможных погрешностей и недочетов.

Авторы будут признательны всем приславшим свои замечания и предложения в адрес кафедры химии природных и высокомолекулярных соединений Ростовского университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ostwald, J. Prakt. Chem., 31 (2), 433 (1885).
2. H. Burton, P. F. G. Praill. Analyst, 80, № 946, 4 (1955).
3. H. Burton, P. F. G. Praill. Quart. Rev., 6, 302 (1952).
4. G. Frederick. Chem. Produkts, 12, 158 (1949).

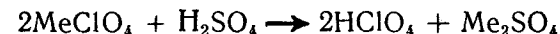
Глава I

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРХЛОРАТЫ

1. ХЛОРНАЯ КИСЛОТА. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

По-видимому, первое сообщение о синтезе хлорной кислоты содержится в статье Стадиона [1], который в 1816 г. получил ее путем перегонки продукта, образующегося при осторожном плавлении хлората калия в смеси с концентрированной серной кислотой. Стадион внес важный вклад в исследование хлорной кислоты не только как первооткрыватель, но и как исследователь, впервые получивший ее электролизом раствора двуокиси хлора [2]. Позже Генри [3] предложил получать хлорную кислоту, исходя из перхлората калия, окиси цинка и кремнефтористоводородной кислоты.

Способ Стадиона был значительно упрощен и улучшен Нативелем [4]. Другие способы основаны на взаимодействии серной кислоты с неорганическими перхлоратами по реакции

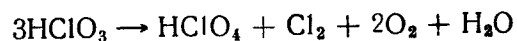


Кислоту обычно получают при перегонке смеси неорганического перхлората с избытком концентрированной серной кислоты [5—9]. По этому же способу, но с отгонкой в вакууме получали хлорную кислоту Форлендер и Шиллинг [10], Майкл и Конн [11], Ван Вик [12] и другие исследователи, что позволило осуществить производство концентрированной кислоты, повысить выход ее и качество.

Большой вклад в изучение способов синтеза и свойств HClO_4 внес Роско [13, 14]. Предлагается [15] также получать хлорную кислоту при разложении перхлората бария концен-

трированной серной кислотой, которая с успехом может быть заменена кремнефтористоводородной [16—19] или соляной [20, 21] кислотой.

Хлорная кислота может быть приготовлена окислением перхлората аммония смесью азотной и соляной кислот при нагревании до 100° [22—24]. Этот метод хотя и использовался в промышленности, но ввиду опасности взрыва широкого распространения не нашел. Водные растворы HClO_4 получают также при термическом разложении хлорноватой кислоты [25, 26]



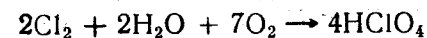
Наибольшее количество исследований по получению хлорной кислоты посвящено изысканию способов электрохимического синтеза, как наиболее выгодного для промышленности. В этом направлении первое слово принадлежит также Стадиону [2], который получил HClO_4 электролизом раствора двуокиси хлора.

Берцелиус [27, 28] получил хлорную кислоту электролизом раствора хлорноватой кислоты. Однако этот способ не нашел практического применения. Особый интерес вызвало сообщение Кольбе [29] о синтезе HClO_4 электрохимическим окислением соляной кислоты. Принципиальная возможность такого синтеза была подтверждена в работах Риша [30], Гудвина и Уокера [31, 32], получавших хлорную кислоту электролизом очень разбавленных растворов хлористых солей и соляной кислоты.

Однако этими методами получают очень разбавленные растворы хлорной кислоты, требующие длительного процесса концентрирования. Более концентрированную кислоту (около 2н.) получают при электрохимическом окислении хлората в электролизере с платиновым анодом и стальным катодом [33]. Ньютон и Мазерс, рассматривая применимость разработанного ими метода в промышленности [33], отдают предпочтение обменной реакции между перхлоратом натрия и соляной кислотой, которая была предложена другими исследователями [34, 35].

Подробно изучили и усовершенствовали метод электрохимического окисления соляной кислоты в хлорную Ильин и Семченко [36, 37]. Эти авторы проводили окисление на платиновом аноде в присутствии серной кислоты, применявшейся для повышения электропроводности раствора. Выход кислоты по току при оптимальных условиях составляет 97—98%.

Мюллер [38] предлагает подвергать электролизу 25—40%-ный раствор хлорной кислоты, предварительно охлажденной до 0° и насыщенной хлором



В результате получается кислота высокой степени чистоты.

В последнее время для получения HClO_4 из хлора в присутствии озона и водяных паров с успехом используют ультрафиолетовое облучение смеси [39]. Для получения более концентрированной кислоты ее водные растворы подвергают перегонке: сначала отгоняется вода, затем разбавленная кислота и при температуре 203° гонится азеотроп, содержащий 72,4% кислоты. Так как при этом частично происходит разложение кислоты [40], перегонку чаще всего проводят в вакууме. При давлении 2—7 мм рт. ст. можно отогнать азеотроп с содержанием 73,6% кислоты, что соответствует дигидрату [41].

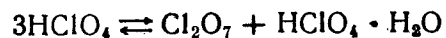
Более концентрированная хлорная кислота (~90%-ная) впервые была получена в 1831 г. перегонкой ее водных растворов из смесей с несколькими объемами H_2SO_4 [42]. Безводная кислота может быть выделена при перегонке ее концентрированных растворов в вакууме [43]. Однако этот способ имеет ряд существенных недостатков, одним из которых является малый выход безводной HClO_4 . Большие выходы получил Смит [44] при дегидратации водной кислоты концентрированной серной кислотой, олеумом или фосфорным ангидридом. По этому способу требуется отгонять хлорную кислоту от серной или фосфорной. По данным Зиновьева, отгонка хлорной кислоты может быть осуществлена совершенно безопасно в описанном им приборе [45]. Представляет интерес получение безводной хлорной кислоты из ее концентрированных растворов дегидратацией безводным перхлоратом магния [46].

Хлорная кислота является наиболее сильной из известных кислот. Это бесцветная маслянистая жидкость, дымящая во влажном воздухе с образованием густого белого тумана. Превосходно растворяясь в воде и во многих органических растворителях, HClO_4 относится к числу сильнейших электролитов [47]. При растворении кислоты в воде [48, 49] и в ряде органических растворителей выделяется большое количество тепла, чем объясняется взрывоподобный характер многих реакций с ее участием.

Согласно опубликованным в литературе данным, хлорная кислота образует ряд гидратов [12, 13, 50], важнейший из ко-

торых — моногидрат — представляет собой желтоватые кристаллы, быстро обесцвечивающиеся при дневном свете. Как показали рентгенограммы [51] и спектры комбинационного рассеивания [52—54], моногидрат имеет строение перхлората гидроксония $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ [55, 56]. При термическом разложении хлорной кислоты выделяется двуокись хлора и кислород [57]. В работах [12, 58, 59] показано, что плотность кислоты повышается при ее гидратации, достигая максимума у моногидрата, вязкость возрастает с уменьшением концентрации, достигая максимума при концентрации, равной $\sim 80\%$ (при 50°) [59, 60].

Безводная кислота — бесцветная, подвижная, сильнодымящая жидкость ($d_{22} = 1,764$). По Смиуту [44], кислота плавится при -112° , а экстраполированная т. кип. $\sim 130^\circ$. Ван Вик [12], а затем Смит и Геллер [55] нашли, что при давлении 0,1—18 мм рт. ст. она кипит при температуре $50\text{—}120^\circ$. Будучи нагрета при обычном давлении, концентрированная хлорная кислота превращается в ангидрид и воду [12, 50]. Это, очевидно, объясняется тем, что кислота представляет собой равновесную систему



причем при высокой температуре [12] равновесие сдвигается вправо.

Не только при нагревании, но и при длительном хранении кислота постепенно разлагается, что внешне проявляется в ее потемнении. При этом она иногда самопроизвольно взрывает. При соприкосновении безводной хлорной кислоты с древесным углем, бумагой, спиртом и некоторыми другими органическими веществами происходит взрыв [61]. Окислительные свойства хлорной кислоты проявляются лишь при повышенной температуре. Раствор безводной HClO_4 в хлороформе на воздухе притягивает влагу, образуя моногидрат.

Как показали многочисленные исследования, хлорная кислота довольно сильно ионизирована во многих полярных растворителях [62, 63]. При растворении в органических растворителях молекулы хлорной кислоты сольватируются, что приводит к увеличению полярности молекул. Это позволяет широко использовать HClO_4 в органическом синтезе.

Особый интерес представляет раствор хлорной кислоты в уксусной, используемой в гальванических ваннах. Еще большее применение находит система ледяная уксусная кислота—

хлорная кислота в органической химии, поэтому заслуживают внимания работы по изучению этой системы.

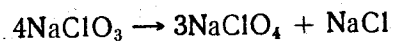
Кольтгоф и Уилмен [64] установили, что в растворе уксусной кислоты HClO_4 ведет себя как сильный электролит, константа диссоциации которого составляет $9 \cdot 10^{-7}$ [65]. Определение вязкости и электропроводности системы хлорная кислота—уксусная кислота выполнено Сумароковой и Усановичем [66—69]. Константы диссоциации и эквивалентная электропроводность HClO_4 в других органических растворителях приведены в работах [62, 63, 70, 71].

2. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕРХЛОРАТЫ. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Большой интерес для органической химии представляют неорганические перхлораты. Кроме перхлората калия и аммония, все они хорошо растворимы в воде и, в отличие от многих неорганических солей, также растворимы во многих кислородсодержащих органических растворителях [72, 73]. Данные о растворимости перхлоратов металлов представлены в работах [72, 74]. Неорганические перхлораты изоморфны перманганатам, весьма устойчивы к нагреванию. Почти все они не имеют четкой температуры плавления. При нагревании со многими органическими веществами перхлораты сильно взрывают. Исследованию электропроводности водных растворов лития, натрия и калия посвящена работа [75]. В [72, 76—80] приводятся данные об электропроводности перхлоратов в органических растворителях.

Из перхлоратов металлов наиболее интересен перхлорат серебра. В отличие от перхлоратов калия и аммония, AgClO_4 превосходно растворим в воде [81, 82], где он образует устойчивый моногидрат состава $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и во многих органических растворителях (спиртах, эфире, толуоле и др.) [83—86]. Это позволяет применять его для приготовления смесей безводной HClO_4 в различных органических растворителях. С этой целью в раствор AgClO_4 в органическом растворителе пропускают сухой HCl и отфильтровывают выпавший осадок хлористого серебра. Весьма интересным для органической химии является также перхлорат магния (ангидрон). Как и перхлорат серебра, он хорошо растворим в воде, образуя ряд гидратов [87—89], и во многих органических растворителях. Ангидрон широко применяется как осушитель и катализатор [90].

Неорганические перхлораты легко получаются при нейтрализации хлорной кислоты соответствующими основаниями [91] или окислами [92], растворением некоторых металлов в водной кислоте [93], при термическом разложении ряда хлоратов [94]. Последний метод впервые разработан Серруля [16] в 1831 г. и значительно усовершенствован Шумахером [94]. Процесс, очевидно, протекает по реакции



Промышленное развитие производства перхлоратов шло по линии электрохимического окисления хлоратов [95—98]. Сначала в электролизерах с графитовым анодом электролизом раствора хлорида натрия получают хлорат натрия [99], который выделяют и направляют в хлоратные ванны. Здесь его подвергают анодному окислению в перхлорат на анодах из платиновых сеток [100] (катоды—перфорированные стальные [104] или никелевые пластины). В качестве анодов вместо платины предлагают применять медные трубы, покрытые слоем платины [101], пластины из вольфрама или молибдена [105], а также двуокись свинца, осажденную на основу из никеля или тантала [102, 103]. Ряд работ посвящен различным технологическим усовершенствованиям процесса электрохимического окисления хлоратов [106—116].

В настоящее время проводятся весьма успешные и многообещающие исследования по непосредственному окислению хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов в перхлораты [117—121]. Значительный вклад в улучшение технологического режима электрохимического окисления хлористого натрия в NaClO_4 внесли Като с сотрудниками [122], которым удалось довести выход по току до 49%. В японском патенте [123] для получения перхлората натрия предлагается подвергать электрохимическому окислению раствор гипохлорита натрия.

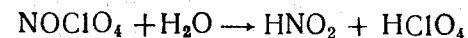
Перхлорат калия получают реакцией обмена перхлората натрия и хлорида калия в водном растворе [124]. По аналогичной схеме в промышленности получают перхлорат аммония [125—128]. Предложены также способы синтеза перхлората калия окислением хлората двуокисью свинца в концентрированной серной кислоте [129, 130].

В американском патенте [131] описан способ получения перхлоратов щелочных металлов при окислении озоном хлоратов, растворенных в сильных минеральных кислотах. По-видимому, этот способ получения перхлоратов наряду с элек-

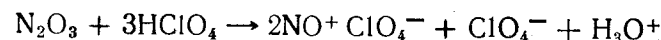
трохимическим найдет промышленное применение, так как позволяет вести процесс непрерывно.

С небольшими выходами перхлораты металлов получают при обработке хлоратов минеральными кислотами [132], а также при окислении хлоридов кислородом воздуха [133]. Для получения безводных перхлоратов был использован метод обменного разложения карбонатов с перхлоратом аммония при 250—300° [134].

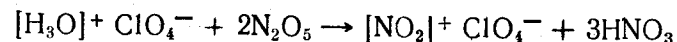
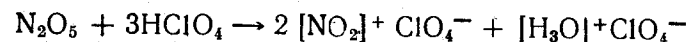
Предложен весьма интересный препаративный метод получения некоторых перхлоратов при нагревании смеси галогенидов или нитратов металлов с нитрозилперхлоратом NOClO_4 [135]. Нитрозилперхлорат представляет собой двойко-преломляющие листочки, легко гидролизующие по реакции [136]



Он достаточно устойчив и не разлагается до 108°, но при действии ультрафиолетовых лучей может самопроизвольно взрываться [137]. Взрывы происходят также при взаимодействии нитрозилперхлората со спиртом, ацетоном, эфиром и ароматическими аминами. Получается NOClO_4 при пропускании окислов азота в концентрированную хлорную кислоту при нагревании [137, 138]



При смешивании безводных азотной и хлорной кислот образуется нитронийперхлорат—кристаллический продукт, растворимый в нитрометане и в азотной кислоте [139]. Вступая в реакцию с водой, это вещество образует азотную и хлорную кислоты. Нитронийперхлорат получается при взаимодействии двуокиси хлора, озона и окислов азота [140] или пятиокиси азота и безводной хлорной кислоты [141] по схеме



При нейтрализации разбавленного раствора гидразина хлорной кислотой получен кристаллический, чрезвычайно взрывчатый перхлорат гидразина [142].

Среди неорганических перхлоратов особое место в органи-

ческой химии занимает перхлорилфторид FClO_3 [145]. Он применяется как эффективный перхлорирующий агент для введения в ароматические соединения группы ClO_3 . Как показали Энгельбрехт и Атцвангер [143], перхлорилфторид—бесцветный газ со сладковатым запахом, поддерживает горение, почти не гидролизует при нагревании с водой, но в этих же условиях разлагается гидроокисью натрия на NaClO_4 и NaF ; щелочной гидролиз на холоду идет очень медленно. При взаимодействии FClO_3 с водным или жидким аммиаком легко происходит аммонолиз [144].

При высоких температурах FClO_3 проявляет окислительную способность. Впервые он был получен при действии фтора на хлорат калия [146]. Энгельбрехт и Атцвангер [147] синтезировали FClO_3 электролизом перхлората натрия в жидком фтористом водороде. Опубликован способ получения FClO_3 из HClO_4 или из неорганического перхлората при контакте его со смесью HSO_3F и SbF_5 в интервале температур от комнатной до температуры кипения смеси [148]. В смеси с OF_2 , O_2 и Cl_2 перхлорилфторид образуется при электролизе насыщенного раствора перхлората натрия в безводной HF на никелевом аноде или в смеси с FCl_2 , Cl_2 , O_2 , Cl_2O_7 и ClF при действии разбавленного азотом фтора на хлорат калия при слабом нагревании [143]. Очистка FClO_3 проводится пропусканием его через раствор смеси 10%-ной гидроокиси натрия и 5%-ного тиосульфата натрия.

Шумахер и Сигре [149] предложили получать чистый перхлорилфторид действием газообразного фтора на сухой KClO_3 . Выход продукта составляет 70% от взятого фтора.

Весьма прост предложенный недавно препаративный метод получения перхлорилфторида [150]. В реактор к тщательно перемешиваемому SbF_5 медленно прибавляют кристаллический перхлорат калия. Смесь нагревают до 70° , а затем при перемешивании (около 4 ч) температуру медленно повышают до $100\text{—}120^\circ$. Выделяющийся газ промывают так, как это описано выше. Вместо KClO_4 можно применять любые перхлораты щелочных и щелочноземельных металлов или HClO_4 . Описан также удобный способ получения FClO_3 нагреванием неорганического перхлората с HSO_3F [151, 152]. Выход и чистота получаемого продукта высокие. Этот способ, по-видимому, может представить интерес для получения перхлорилфторида в промышленности. В связи со все возрастающим интересом к перхлорилфториду в последнее время появился

ряд патентов [153—157] на получение FClO_3 как новыми способами, так и на усовершенствование уже известных.

Чрезвычайно взрывчатый газообразный перхлорат фтора FClO_4 был получен Рорбексом и Кеди [158] при пропускании фтора через 70%-ную хлорную кислоту.

В настоящей главе приведены лишь некоторые данные о способах получения и свойствах хлорной кислоты и отдельных перхлоратов, знание которых необходимо химику-органику, работающему с хлорной кислотой или перхлоратами. Более подробные сведения о хлорной кислоте и неорганических перхлоратах имеются в обзоре Зиновьева [159] и монографии Шумахера [160].

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Stadion. *Lieb. Ann.*, **52**, 197, 339 (1816).
2. F. Stadion. *Ann. chim. phys.*, **8**, 406 (1818).
3. O. Henry. *J. prakt. Chem.*, **17**, 486 (1839).
4. A. D. Nativelle. *J. prakt. Chem.*, **26**, 405 (1842).
5. K. Van Emster. *Z. anorg. Chem.*, **52**, 270 (1906/07).
6. H. E. Roscoe. *Lieb. Ann.*, **121**, 346 (1862).
7. Weppen. *Ann.*, **29**, 318 (1839).
8. F. C. Mathers. *Chem., Ztg.*, **37**, 368 (1913).
9. F. Stadion, A. D. Nativelle. *J. Pharm.*, **28**, 498 (1842).
10. D. Varlander, R. Schilling. *Lieb. Ann.*, **310**, 369 (1900).
11. A. Michael, W. T. Kohn. *Amer. Chem. J.*, **23**, 446 (1900).
12. Van Wyk. *Z. anorg. Chem.*, **48**, 1 (1906).
13. H. E. Roscoe. *Proc. Roy. Soc.*, **11**, 493 (1862).
14. H. E. Roscoe. *J. Chem. Soc.*, **16**, 82 (1863).
15. O. Henry. *J. Pharm.*, **25**, 268 (1839); *Ann.*, **31**, 345 (1839).
16. G. Serullas. *Ann. chim. phys.*, **46**, (2), 323 (1831).
17. G. Serullas. *Ann. chim. phys.*, **45**, (2) 323 (1830).
18. R. Caspari. *Z. Angew. Chem.*, **6**, 69 (1893).
19. F. Ullman. *Encyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 3, 299. Berlin, 1929.
20. D. A. Kreider. *Z. anorg. Chem.*, **9**, 342 (1895).
21. G. F. Smith, B. B. Friedman. *J. Soc. Chem. Ind.*, **53**, 299 (1934).
22. H. H. Willard. *J. Am. Chem. Soc.*, **34**, 1480 (1912).
23. T. Schloesing. *Compt. rend.*, **73**, 1269 (1871).
24. H. Willard, G. Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 286, 297 (1923).
25. G. Serullas. *Ann. chim. phys.*, **45**, 270 (1830).
26. C. A. Hempel. *Pat. США*, 2489571 (1949).
27. I. Berzelius. «*Lehrbuch der Chemie*», Sec., **2**, 77 (1835).
28. G. C. Schumacher. *Pat. США*, 2512973 (1949).
29. H. Kolbe. *Ann.*, **64** (1), 237 (1847).
30. A. Riche. *Compt. rend.*, **46**, 348 (1853).
31. E. C. Walker. *Pat. США*, 1271633 (1918).

32. H. M. Goodwin, E. C. Walker. Trans. Amer. Electrochem. Soc., **40**, 157 (1921).
33. K. Newnam, F. Mathers. Trans. Amer. Electrochem. Soc., **75**, 271 (1939).
34. D. Kreider. Am. J. Sci., **49** (3), 443 (1895).
35. F. Mathers. J. Am. Chem. Soc., **32**, 66 (1910).
36. К. Г. Ильин, Д. П. Семченко. Труды Новочеркасск. политехн. ин-та, **19**, 95 (1948).
37. Д. П. Семченко, К. Г. Ильин. Там же, **47/61**, 139 (1958).
38. W. Müller. Пат. ФРГ, 1031288 (1958).
39. W. A. Sandberg, T. A. Erikson, C. H. Riess. Пат. США, 2925368 (1960); РЖХим., 1961, 6K84.
40. W. Dietz. Angew. Chem., **52**, 616 (1939).
41. G. F. Smith, O. E. Goehler. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 48 (1931).
42. G. Serullas. Ann. chim. phys., **46** (2), 294 (1831).
43. O. E. Goehler, G. F. Smith. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 55 (1931).
44. G. F. Smith. J. Am. Chem. Soc., **75**, 184 (1953).
45. А. А. Зиновьев. ЖНХ, **3**, 1207 (1958).
46. G. F. Smith. Talanta, **7**, 213 (1961).
47. W. Ostwald. J. prakt. Chem., **31** (2), 433 (1885).
48. M. Berthelot. Compt. rend., **93**, 240 (1881).
49. C. F. Goodeve, A. E. L. Marsh. J. Chem. Soc., 1937, 1816.
50. H. I. Van Wyk. Z. anorg. Chem., **32**, 115 (1902).
51. M. Volmer. Ann., **440**, 200 (1924).
52. R. Fonteyne. Nature, **138**, 886 (1936).
53. O. Redlich, B. K. Holt, I. Bigeleisen. J. Am. Chem. Soc., **66**, 13 (1944).
54. D. Millon. J. Chem. Soc., 1950, 2606.
55. G. F. Smith, O. E. Goehler. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **3**, 58 (1931).
56. В. Я. Росоловский, А. Зиновьев. ЖНХ, **3**, 1589 (1958).
57. А. В. Ценципер. ЖНХ, **4**, 1086 (1959).
58. A. Simon, M. Weist. Z. anorg. Chem., **268**, 301 (1952).
59. А. А. Зиновьев, В. П. Бабаева. ЖНХ, **2**, 2188 (1957).
60. A. Simon, H. Richter. Z. anorg. Chem., **297**, 137 (1958).
61. H. E. Roscoe. Ann., **124**, 124 (1862).
62. C. Wright, D. Murray-Rust, H. Hartley. J. Chem. Soc., 1931, 199.
63. D. Murray-Rust, H. J. Hadow, H. Hartley. J. Chem. Soc., 1931, 215.
64. I. Kolthoff, A. Willman. J. Am. Chem. Soc., **56**, 1007 (1934).
65. T. Smith, I. Elliott. J. Am. Chem. Soc., **75**, 3566 (1953).
66. М. Усанович, Т. Сумарокова. ЖОХ, **17**, 1415 (1947).
67. М. Усанович, Т. Сумарокова. ЖОХ, **17**, 163 (1947).
68. Т. Сумарокова, М. Усанович. ЖОХ, **17**, 157 (1947).
69. Т. Сумарокова, М. Усанович. Acta Physicochim., **21**, 841 (1946).
70. D. Murray-Rust, H. Hartley. Proc. Roy. Soc., **A126**, 84 (1929).
71. M. Dayies. Trans. Farad. Soc., **31**, 1561 (1935).
72. H. H. Willard, G. F. Smith. J. Am. Chem. Soc., **45**, 286 (1923).
73. В. В. Кобзев. Укр. хим. ж., **25**, 443 (1959).

74. H. Isbin, K. Kobe. J. Am. Chem. Soc., **67**, 464 (1945).
75. J. Jones. J. Am. Chem. Soc., **67**, 855 (1945).
76. P. Sears, D. Ames. J. Phys. Chem., **59**, 16 (1955).
77. E. Copley, H. Hartley. J. Chem. Soc., 1930, 2488.
78. E. Copley, D. Murray-Rust, H. Hartley. J. Chem. Soc., 1930, 2492.
79. P. Walden, H. H. Hilgert. Z. phys. Chem., **165A**, 241 (1933).
80. J. Coates, E. Taylor. J. Chem. Soc., 1936, 1245.
81. A. E. Hill. J. Am. Chem. Soc., **43**, 254 (1921).
82. G. F. Smith, F. Ring. J. Am. Chem. Soc., **59**, 1889 (1937).
83. A. Hill. J. Am. Chem. Soc., **44**, 1163 (1922).
84. A. Hill, F. Miller. J. Am. Chem. Soc., **47**, 2702 (1925).
85. A. Hill, R. Macy. J. Am. Chem. Soc., **46**, 1132 (1924).
86. R. Macy. J. Am. Chem. Soc., **47**, 1031 (1925).
87. H. H. Willard, G. F. Smith. J. Am. Chem. Soc., **44**, 2255 (1922).
88. J. H. Goe, R. W. McGahey, W. T. Smith. Ind. Eng. Chem., **20**, 656 (1928).
89. G. F. Smith, D. W. Rees, V. R. Hardy. J. Am. Chem. Soc., **54**, 3513 (1932).
90. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, Л. М. Антоненко. ЖОХ, **32**, 3047 (1962).
91. А. А. Зиновьев, Н. А. Широкова. ЖНХ, **5**, 540 (1960).
92. R. K. Pattanaik, S. Pani. J. Ind. Chem. Soc., **34**, 709 (1957).
93. S. E. Livingstone. J. Chem. Soc., 1957, 5091.
94. J. C. Schumacher. Пат. США, 2733982 (1956).
95. F. Winteler. Chem. Ztg., **22**, 89 (1898).
96. Oechsli. Z. Electrochem., **9**, 807 (1903).
97. Sugino, Kirchiro, Aoyagi, Shigu. J. Electrochem. Soc., **103**, 166 (1956).
98. K. C. Narasimham, A. Narayanaswami, B. B. Dey. J. Scient. and Industr., Res., **A16**, 512 (1957).
99. C. A. Hampel, P. W. Leppla. Trans. Electrochem. Soc., **92**, 55 (1947).
100. А. Ф. Сагайдачный, М. И. Василенко, А. О. Скиртимонский. Труды ГИПХ, **19**, 57 (1934).
101. J. C. Schumacher. Пат. США, 2512937 (1956).
102. J. C. Schumacher, D. Stern, P. Graham. J. Electrochem. Soc., **105**, 100, 151 (1958).
103. P. Ferchland. Герм. пат., 206329 (1909).
104. E. Schoch, C. Randolph. J. Phys. Chem., **14**, 719 (1910).
105. M. Huth. Пат. США, 1043937 (1912).
106. F. Foerster. Z. Elektrochem., **4**, 386 (1898).
107. E. Winteler. Z. Elektrochem., **5**, 49, 217 (1898).
108. P. Lederlin. Пат. США, 693035 (1902), 727813 (1903), 732753 (1903).
109. W. Oechsli. Z. Elektrochem., **9**, 807 (1903).
110. J. Williams. Trans. Farad. Soc., **15**, 134 (1920).
111. N. Knibbs, H. Palfreeman. Trans. Farad. Soc., **16**, 402 (1920).
112. E. Blay, R. Weingang. Z. Elektrochem., **27**, 1 (1921).
113. U. Ehrhardt. Пат. США, 188927 (1932).
114. L. Delavenna. Chim. ind., **39**, 441 (1938).
115. A. Ruiz, G. Ocon. J. Anal. fis. y quim. (Madrid), **40**, 1114 (1944).

116. К. Е. Нау. Пат. США, 2772229 (1956).
117. Н. А. Изгарышев. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 1, 15.
118. D. P. Gogoi. C. A., 49, 8019 (1955).
119. А. Памфилов, О. Федорова, ЖРФХО, 60, 765 (1928); 61, 363 (1929).
120. Н. Изгарышев, М. Хачатурян. ДАН СССР, 56, 929 (1947).
121. Н. Изгарышев, М. Хачатурян. ДАН СССР, 59, 1125 (1948).
122. Y. Karto, K. Sugino, K. Koizumi, S. Kitahara. Electro-techn. J., (Japan), 5, 45 (1941).
123. K. Sugino, K. Koizumi, S. Kitahara. Японск. пат., 129657 (1939).
124. А. С. Карнаухов, А. В. Мокин. ЖНХ, 2, 910 (1957).
125. N. A. Bell, J. Whetstone. Англ. пат., 689283 (1953).
126. J. C. Schumacher. Chem. Eng., 62, 334 (1955).
127. J. C. Schumacher, D. R. Stern. Chem., Eng. Progr., 53, 428 (1957).
128. J. C. Schumacher. Пат. США, 2739873 (1956).
129. E. Ott. Ber., 86, 1065 (1953).
130. D. I. Jaszka, T. H. Dexter. Пат. США, 2853362 (1958).
131. J. F. Haller. Пат. США, 2858188 (1958); РЖХим., 1960, № 5, 18430.
132. V. Lenher, H. Stone, H. Skinner. J. Am. Chem. Soc., 44, 143 (1922).
133. L. Baas-Becking, A. Haldane, D. Izard. Nature, 182, 645 (1958).
134. D. R. Stern. Пат. США, 2929680 (1960); РЖХим., 1961, 8К81.
135. M. M. Markowitz, J. E. Ricci, R. Goldman, P. F. Winternitz. J. Inorg. and Nucl. Chem., 16, 159 (1960); J. Am. Chem. Soc., 79, 3659 (1957).
136. H. Gerding, W. H. Haak. Chem. Weekbl., 52, 282 (1956).
137. K. A. Hofman, A. Zedwitz. Ber., 42, 2031 (1909).
138. A. Hantzsch, K. Berger. Z. anorg. Chem., 190, 321 (1930).
139. A. Hantzsch. Ber., 58B, 941 (1941).
140. W. Gordon, J. Spinks. Canad. J. Research, 18B, 358 (1940).
141. D. Goddard, E. Hughes, C. Ingold. J. Chem. Soc., 1950, 2559.
142. R. Salvadori. Gazz. chim. ital., 37, 11, 32 (1907).
143. A. Engelbrecht, H. Atzwanger. J. Inorg. and Nucl. Chem., 2, 348 (1956).
144. H. C. Mundell, G. Barth-Wehrenalp. J. Inorg. and Nucl. Chem., 12, 90 (1959).
145. D. Lide, A. Mann. J. Chem. Phys., 25, 1128 (1956).
146. H. Bode, E. Klesper. Z. anorg. Chem., 266, 275 (1951).
147. A. Engelbrecht, H. Atzwanger. Monatsh., 83, 1087 (1952).
148. G. Barth-Wehrenalp, H. C. Mandell. Пат. США, 2942949 (1960).
149. J. E. Sicre, H. J. Schumacher. An. Asoc. quim. argent., 46, 90 (1958).
150. A. Engelbrecht. Пат. США, 2942947 (1960).
151. G. Barth-Wehrenalp. J. Inorg. and Nucl. Chem., 2, 266 (1956).
152. G. Barth-Wehrenalp. Пат. США, 2942948 (1960).
153. Пат.США, 2982617 (1961).

154. Пат. США, 2982618 (1961).
155. Пат. ФРГ, 1107206 (1961).
156. Англ. пат., 859492 (1961).
157. Франц. пат., 1069040, доп. № 74609 от 3/II 1961 г.
158. G. Rohrbach, G. Cady. J. Am. Chem. Soc., 69, 677 (1947).
159. А. А. Зиновьев. Усп. хим., 32, 590 (1963).
160. И. Шумахер. Перхлораты. Свойства, производство и применение. М., ГХИ, 1963.

Глава II

ПЕРХЛОРАТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. СОЛИ И КОМПЛЕКСЫ С ХЛОРНОЙ КИСЛОТОЙ И ПЕРХЛОРАТАМИ

Хлорная кислота выгодно отличается от других кислот своей способностью образовывать весьма стабильные и легко кристаллизующиеся соли и комплексы с различными органическими соединениями.]

Начало изучения органических перхлоратов относится к XIX в., когда были получены кристаллические перхлораты с веществами основного характера, такими, как алкалоиды [1]. В дальнейшем было найдено, что хлорная кислота легко образует перхлораты с простыми эфирами, кетонами, со слабоосновными веществами, содержащими азот. Это свойство с успехом используется для выделения, очистки и идентификации многочисленных органических веществ основного характера [2—5]. Органические перхлораты обычно получают обработкой хлорной кислотой на холоду растворов органических соединений в полярных или неполярных растворителях (вода, спирты, эфир, нитрометан и т. д.).

Другие перхлораты выделяются при действии хлорной кислоты на органические соли более слабой кислоты. Так, перхлорат амингуанидина получают при взаимодействии карбоната амингуанидина с HClO_4 [6], а хлорнокислые соли ω -меркаптоалкиламинов—из соответствующих хлоридов [7]. Перхлораты алифатических аминоспиртов легко получают при действии хлорной кислоты на аминоспирты в водном растворе [8].

Обширные исследования проведены по изучению способов получения и свойств перхлоратов аминов. Последние, пред-

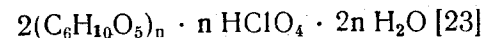
ставляя собой вполне стабильные вещества, умеренно растворимые в воде [3, 9], образуются при обработке соответствующих сульфатов перхлоратом бария в минимальном количестве воды [10]. Чрезвычайно взрывчатые перхлораты арилдиазониев получены Гофманом и Арнольди [11]. Интересные работы по синтезу и термическому разложению перхлората гуанидина опубликовали Гласнер и Маковки [12—14]; они получали перхлорат гуанидина обменной реакцией между хлоридом гуанидина и перхлоратом натрия. Синтез перхлората бис-[3-этил-4-метил-5-(2-метилтиазолил-4)]-тиазолкарбоцианина приводится в работе [15].

Ароматические кетоны и халконы при обработке хлорной кислотой образуют окрашенные, весьма неустойчивые оксониевые соединения, способные самопроизвольно разлагаться, иногда со взрывом [16—18]. По мнению Муре и Манша, взрыв органических перхлоратов вызывается наличием следов хлоратов [19]. Пфейфер с сотрудниками подробно исследовали реакцию получения и свойства ряда перхлоратов ароматических кетонов [20].

Большинство из известных в настоящее время пирилиевых солей, занимающих важное место в химии гетероциклических соединений, также выделяют в виде перхлоратов, о чем подробно говорится в главе XI.

Из оксониевых солей хорошо изучены перхлораты простых эфиров. Так, при действии HClO_4 на диоксан образуется устойчивый кристаллический гидрат состава $\text{D} \cdot \text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с т. пл. 80° [21, 22]. Соединение стабильно в сухой атмосфере, но расплывается на воздухе.

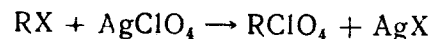
Японские химики Сакурада и Окамура определили, что соединение хлорной кислоты с целлюлозой имеет состав



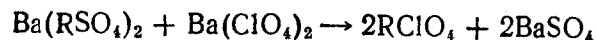
Важное место среди органических перхлоратов занимают молекулярные комплексы HClO_4 с ароматическими соединениями [24]. При добавлении циклопентадиена к раствору AgClO_4 и триэтиламина в бензоле был выделен разлагающийся на воздухе кристаллический комплекс общей формулы $\text{C}_5\text{H}_6 \cdot \text{AgClO}_4$ [25]. Строение этого соединения нельзя считать полностью установленным, так как рентгеноструктурный анализ указывает, что атом серебра расположен ближе к одному из атомов углерода, в то время как спектры ЯМР свидетельствуют о равноценности всех атомов водорода в комплексе.

2. ЭФИРЫ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

По своему строению эфиры хлорной кислоты имеют внешнее сходство с солями, где место металла занимает углеводородный радикал. Связь между перхлорат-ионом и углеводородным радикалом, в зависимости от степени поляризации, ковалентная или близкая к ионной. В алифатических эфирах связь, как правило, ковалентная. Почти все эти соединения неустойчивы, лишь некоторые из них могут быть выделены в чистом виде. Среди разнообразных методов синтеза эфиров хлорной кислоты наиболее универсальным является метод, основанный на взаимодействии алкилгалогенидов с перхлоратом серебра

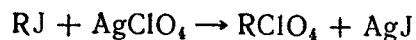
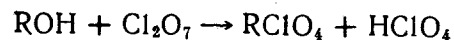


Эфиры хлорной кислоты находят широкое применение как алкилирующие агенты. Начало изучению эфиров хлорной кислоты было положено в 1841 г., когда Хэйр и Бойе [26], а затем Роско [27] получили этиловый эфир при перегонке этилсульфата бария с перхлоратом бария



Этилперхлорат не смешивается с водой, но гидролизуетея ею, при растворении в спирте он воспламеняет его и полностью сгорает без взрыва.

Уже эти авторы [26, 27] отмечали большую взрывчатость эфиров хлорной кислоты. Мейер и Спорман [28] показали, что эфиры могут быть получены также при взаимодействии спирта с хлорным ангидридом, диазометана с водной $HClO_4$ или алкилйодида с сухой солью серебра



Последняя реакция была с успехом использована [28, 29, 30] для получения ряда алкилперхлоратов.

Получение алкилперхлоратов [30]

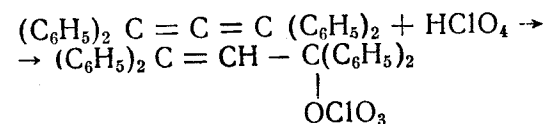
К смеси 50 мл пентана и 0,1 моля безводного перхлората серебра в колбе, снабженной магнитной мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и сухой трубкой, при перемешивании и комнатной температуре прибавляют по каплям 0,05 моля алкилйодида, растворенного в 15 мл пентана. Немедленно образуется желтый осадок йодида серебра. По окончании прибавления алкилйодида реакционную смесь перемешивают еще 4 ч.

Твердый йодид серебра отделяют от раствора алкилперхлората в пентане фильтрованием через слой безводного карбоната натрия на сухой воронке в атмосфере азота. Осадок AgJ промывают 50 мл пентана. Растворитель упаривают при комнатной температуре продуванием сухого азота через раствор, защищенный хлоркальциевой трубкой. Остаток подвергают вакуумной перегонке в токе азота, используя колонку Вигре. Выход — 90—95% в расчете на йодид серебра. При проведении синтеза необходимо соблюдать осторожность, так как алкилперхлораты крайне взрывчаты.

Кинетика взаимодействия перхлората серебра с йодистыми метилом и этилом подробно изучена в работах [30, 31].

Эфиры хлорной кислоты представляют собой бесцветные масла с низкими температурами кипения, они смешиваются со спиртом, но нерастворимы в воде и медленно гидролизуются ею [32]. Хлорная кислота, как показал Гофман [33], с окисью этилена образует диэтиленгликолевый эфир хлорной кислоты $HOCH_2CH_2-O-CH_2CH_2ClO_4$, а с этиленхлоргидрином — эфир состава $ClCH_2CH_2ClO_4$. Эти вещества представляют собой бесцветные жидкости, взрывающиеся при нагревании или ударе.

Синтезу и свойствам алкилперхлоратов посвящена работа американских авторов [34]. Привлекает внимание работа [35] о присоединении хлорной кислоты по двойной связи к тетрафенилаллену с образованием соответствующего эфира



При реакции перхлората серебра с четыреххлористым углеродом при нормальной температуре в присутствии небольших количеств хлористого водорода Биркенбах и Губо [36],

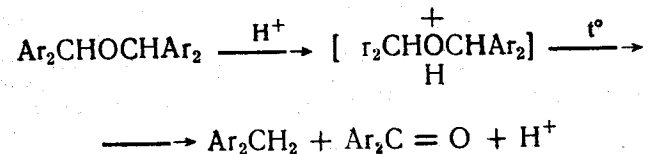
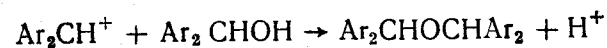
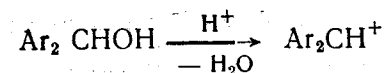
а затем Корренс [37] получили трихлорметилловый эфир $\text{Cl}_3\text{C}-\text{O}-\text{ClO}_3$. Вещество представляет собой бесцветную подвижную жидкость, достаточно устойчивую при перегонке в вакууме, она гидролизуетея водой, при контакте с органическими растворителями взрывает.

Обменная реакция между галоидзамещенными органическими соединениями и перхлоратом серебра была с успехом использована Шмейсером [38] для получения ацетил- и бензоилперхлората из соответствующих хлорангидридов. Эти соединения имеют, по-видимому, ионное строение $\text{RCO}^+\text{ClO}_4^-$. Они оказались эффективными ацилирующими агентами и нашли широкое применение в органической химии.

3. ОНИЕВЫЕ СОЛИ

Выше уже указывалось, что алкилперхлораты типа AlkClO_4 вследствие слабой поляризации (связи $\text{C}-\text{O}$) чаще относятся к классу соединений с ковалентной связью между алкильным радикалом и остатком кислоты. Вместе с тем введение арильных остатков в молекулу перхлората оказывает существенное поляризующее влияние на сложноефирную связь $\text{C}-\text{O}$. По мере накопления арильных групп в молекуле аралкилперхлората характер связи $\text{C}-\text{O}$ все более приближается к ионному типу. Так, трифенилметилперхлорат $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{ClO}_4^-$ уже является типичным соединением с ионной связью, а тритильный катион относится к числу наиболее стабильных вследствие делокализации положительного заряда карбониевого иона между тремя фенильными ядрами. Эти вещества представляют собой ярко окрашенные кристаллические продукты со сравнительно высокими температурами плавления, нерастворимые в неполярных растворителях, взрывающиеся лишь при значительном нагревании.

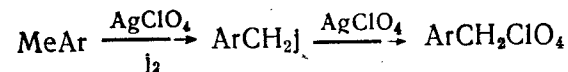
Для получения аралкилперхлоратов используют в принципе те же методы, что и для получения эфиров хлорной кислоты. Однако при действии 72%-ной хлорной кислоты на дифенилметилкарбинол в нитрометане Бертон и Чизман [39] вместо ожидаемого дифенилметилперхлората выделили смесь дифенилметилового эфира, дифенилметана и бензофенона. Синтез этих соединений, очевидно, протекает при участии образующегося в процессе реакции перхлората дифенилметила по следующей схеме



При реакции дифенилметилхлорида с перхлоратом серебра в бензольном растворе удалось получить дифенилметилперхлорат, обладающий значительной алкилирующей способностью [40].

Высокой реакционной способностью обладает и бензилперхлорат, который, однако, из-за быстрой полимеризации в момент образования из бензилхлорида и перхлората серебра в растворе нитрометана не удалось выделить в чистом состоянии [41—43].

Попытка синтеза бензилперхлората реакцией йода с перхлоратом серебра и толуолом на свету по схеме



также привела к образованию полимера [44].

Из всех аралкилперхлоратов наибольший интерес представляют триарилметилперхлораты, как вещества, используемые в реакциях гидридного перемещения. Экспериментальные данные по электропроводности [45—47] и спектрам поглощения [48, 49] свидетельствуют о том, что триарилметилперхлораты являются типичными карбониевыми солями. Триарилметилперхлораты были одними из первых синтезированных карбониевых солей [50, 51]. Их удобно получать при прибавлении 70%-ной HClO_4 к раствору трифенилкарбинола в углеродном ангидриде при комнатной температуре [52, 53] или реакцией обмена триарилалкилхлоридов с AgClO_4 в полярном растворителе с последующим высаживанием бензолом.

Трифенилкарбинол. 425 г (3,19 моля) свежеевозогнанного продажного хлористого алюминия помещают в 5-литровую трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и полулитровой капельной воронкой, и прибавляют 1,3 л (14,6 моля) свободного от тиофена бензола при энергичном перемешивании и внешнем охлаждении на ледяной бане. К смеси при постоянном перемешивании и охлаждении прибавляют раствор 335 мл (3,48 моля) четыреххлористого углерода в 0,5 л (6,63 моля) бензола на протяжении около 90 мин. Происходит экзотермическая реакция. Перемешивание темно-красной реакционной смеси продолжают 30 мин на ледяной бане и около 8 ч — при комнатной температуре.

Реакционную смесь выливают в эмалированное ведро с колотым льдом и нагревают на паровой бане, пока весь красный комплекс хлорида алюминия не исчезнет. Отделяют слой бензола, промывают несколько раз водой и дважды разбавленной щелочью, концентрируют, пока почти весь растворитель не уйдет, охлаждают до комнатной температуры и ставят в холодильник для кристаллизации. Отделяют кристаллический продукт, перекристаллизовывают его из бензола, упаривают маточник и снова охлаждают. Операцию повторяют несколько раз и получают четыре фракции трифенилкарбинола: а) 249 г, белый, т. пл. 162,5°; б) 243 г, слабо-желтый, т. пл. 161,5—162,5°; в) 118 г, желто-коричневый, т. пл. 159,5—161,5°; г) 34 г, коричневый, т. пл. 152—158°. Общий выход—644 г (77%).

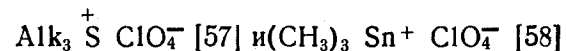
Трифенилметилперхлорат. 20 г (0,074 моля) трифенилкарбинола растворяют в 225 мл (2,38 моля) уксусного ангидрида в колбе с хлоркальциевой трубкой. Колбу нагревают на паровой бане. После охлаждения до комнатной температуры к смеси прибавляют 15 мл (0,18 моля) 71%-ной HClO_4 порциями по 0,5 мл с охлаждением так, чтобы температура была комнатной или ниже во избежание образования темного продукта. Чтобы избежать сокристаллизации трифенилкарбинола и тритилперхлората, охлаждение при прибавлении первой трети кислоты лучше проводить непрерывным потоком воды, после чего можно использовать ледяную баню. Уже при введении первых порций HClO_4 начинается выделение тритилперхлората и заканчивается после добавления всей кислоты.

Так как влага воздуха быстро гидролизует продукт при фильтровании на простом фильтре, для удаления маточной жидкости лучше всего использовать большую пипетку. Сырой кристаллический осадок промывают сухим эфиром (5×25 мл), который удаляют пипеткой. Желтые кристаллы тритилперхлората сушат в вакууме, хранят в вакуумированном эксикаторе в холодильнике. Выход—22,5 г (85%), т. пл. 143°.

В работе ряда американских авторов [54] на основании спектральных данных показано, что при взаимодействии тетраанизилэтилена с акцепторами электронов в присутствии HClO_4 образуется трианизилметилперхлорат.

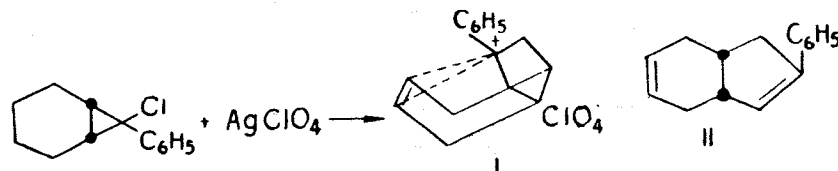
Интересные кремнийорганические перхлораты были получены недавно при медленном сливании бензольных растворов триалкил- или триарилкремнийхлорида и перхлората серебра в токе сухого азота [55, 56]. Триалкилкремнийперхлораты

($\text{Alk}_3\text{SiClO}_4$) выделены в виде бесцветных жидкостей, дымящих на воздухе и взрывающихся при 180—200°, но перегоняющихся в вакууме без разложения. Триарилкремнийперхлораты — кристаллические вещества, не растворимые в бензоле и имеющие, очевидно, ионное строение, что подтверждено исследованием ИК-спектров и химических свойств. Недавно появились сообщения о синтезе новых элементоорганических перхлоратов



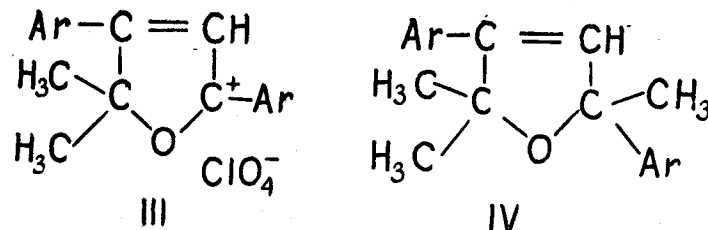
выделенных в кристаллическом состоянии. Соединения первого типа легко получают при действии хлорной кислоты на смесь тиоэфира и соответствующего спирта.

Образование своеобразного устойчивого неклассического карбониевого иона описано в работе Леа и Петти [59]. Авторы получали его по реакции



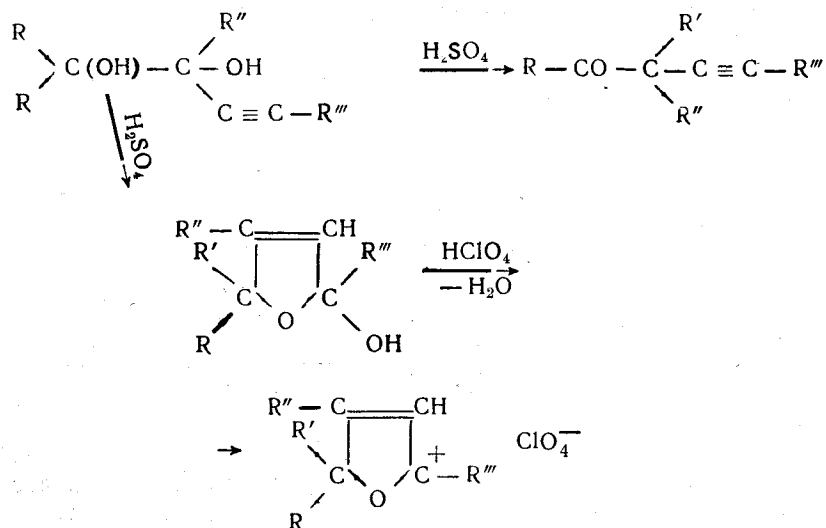
Вещество (I) представляет собой желтый солеобразный продукт, не растворимый в гексане, хлороформе, четыреххлористом углеороде, бензоле. С водой или спиртом оно образует диен (II).

Венус-Данилова и Фабрицы [60], исследуя свойства 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-оксидигидрофурана-2,5, нашли, что при действии на него эфирного раствора HClO_4 получается с почти количественным выходом перхлорат дигидрофурилия (III). Продукт (III) представляет собой желтое кристаллическое вещество, не растворимое в эфире, бензоле и слабо растворимое в спирте



При действии на перхлорат (III) магниййодметилом получен с почти количественным выходом 2,5,5-триметил-2,4-дифенилдигидрофуран-2,5 (IV). Авторы отмечают сходство солей дигидрофурилия с солями бензопирилия, ксантилия и хромилия.

Позже Фабрицы [61], изучая превращения двутретичных α -гликолей ацетиленового ряда (пинаконы) с замещенным ацетиленовым водородом при действии разбавленной серной кислоты, нашел, что эти вещества, помимо образования кетон-ов ацетиленового ряда, могут изомеризоваться в замещенные 2-оксидигидрофураны-2,5, которые под действием хлорной кислоты переходят в соответствующие перхлораты дигидрофу-



рилия. Этим же автором исследована реакционная способность α -метильных групп солей дигидрофурилия [62].

Получение перхлората 5,5-диметил-2,4-дифенилдигидрофурилия-2,5 [60]

Перхлорат выпадает с почти количественным выходом при приливании эфирного раствора хлорной кислоты к эфирному раствору 5,5-диметил-2,4-дифенил-2-оксидигидрофурана-2,5. Раствор кислоты приливают до тех пор, пока не перестает выпадать осадок. Соль получается в виде лимонно-желтого мелкокристаллического порошка, не растворимого в эфире и бензоле, плохо растворимого в спирте; т. пл. 203—204°.

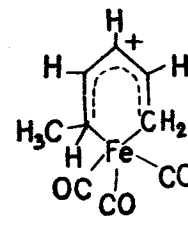
Получение перхлората 4,4,5-триметил-2-фенилдигидрофурилия-2,5 [61]

а) 20,4 г триметил-фенил-фенилацетиленгликоля нагревают с 200 мл 35%-ной серной кислоты 1 ч при кипении и размешивании. После удаления нейтральных продуктов и смолистых примесей к сернокислому раствору на холоду прибавляют 10 мл 70%-ной хлорной кислоты; при этом сразу же выпадает почти бесцветный кристаллический осадок, который отфильтровывают и промывают хлорной кислотой. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты получают 7,5 г (26,6%) бесцветных кристаллов, зеленеющих при хранении, с т. пл. 135—136° (с разл.).

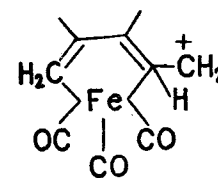
б) Этот опыт отличается от предыдущего только тем, что к таким же количествам ацетиленового гликоля добавляют 0,5 г желтой окиси ртути. После перекристаллизации выпавшего желтого осадка выделено 11,5 г (40,1%) бесцветных кристаллов перхлората с т. пл. 135—136° (с разл.).

Из литературных данных известно, что для получения карбониевых катионов, пожалуй, наиболее широко используется метод отрыва гидрид-иона от соответствующих соединений акцепторами гидрид-иона, из которых наиболее широкое применение находит трифенилметилперхлорат.

Привлекает внимание сообщение [63] о синтезе своеобразного катиона (V) прямым отрывом гидрид-иона от транс-транс-гексадиен-2,4-ол-1-железотрикарбонила, полученного из соответствующего спирта и пентакарбонилжелеза. Однако при действии трифенилметилперхлоратом на транс-пентадиен-1,3-железотрикарбонил не удалось получить катион (VI)

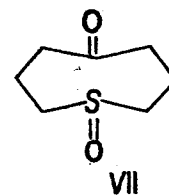


V

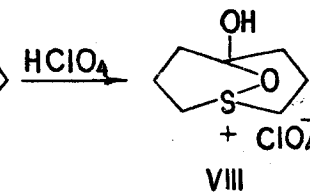


VI

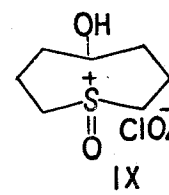
При действии 70%-ной HClO_4 на 1-окси-1-тиоциклооктанон-5 (VII) в эфире Леонард и Джонсон получили его перхлорат [64, 65]



VII



VIII



IX

Соль может иметь строение (VIII) или (IX).

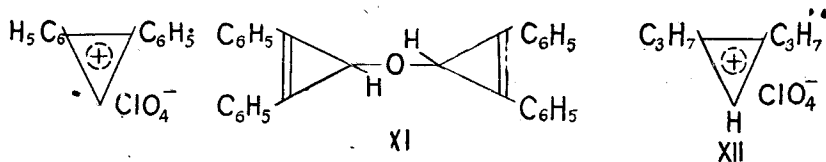
4. ПЕРХЛОРАТЫ НЕБЕНЗОИДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В последние годы значительно возрос интерес к ароматическим системам. Они характеризуются тем, что все их атомы принимают участие в создании единой сопряженной системы, π -электроны которой образуют стабильную замкнутую электронную оболочку. К ароматическим соединениям, согласно правилу Хюккеля, относят циклические полиеновые системы, имеющие $4n + 2$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2, 3, 4$ и т. д.) и обладающие высокой энергией сопряжения. Круг известных ароматических соединений за последнее время значительно расширился главным образом в результате синтеза большого числа небензоидных ароматических систем: азуленов, сиднонов, металлоценов, стабильных органических ионов — катионов тропилия, циклопропениля, перинафтели, неорганических и макроциклических соединений ароматического характера.

В синтезах небензоидных ароматических систем катионидного типа важную роль играют методы, связанные с применением хлорной кислоты и перхлоратов, облегчающих выделение этих соединений в виде стабильных хлорнокислых солей.

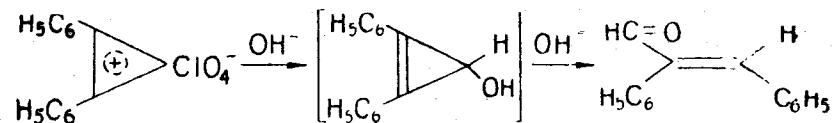
Среди разнообразных карбониевых солей [66, 67] особое место занимают ароматические катионы, простейшим представителем которых является катион циклопропениля. Согласно правилу ароматичности, этот катион должен быть стабильным (система из двух π -электронов). Однако соли незамещенного катиона циклопропениля до сих пор неизвестны. Впервые этот катион был получен в виде трифенилциклопропениля.

В 1960 г. Фарнум и Бур [68] сообщили, что при реакции 1,2-дифенилциклопропенкарбоновой-3 кислоты с 10%-ной HClO_4 в растворе уксусного ангидрида ими получен с 70%-ным выходом перхлорат дифенилциклопропениля (X). Реакция протекает при 0—10° и сопровождается выделением окиси углерода. Перхлорат дифенилциклопропениля — кристалличе-



ский продукт, плавящийся при 150°, взрывает при нагревании, нерастворим в неполярных растворителях, но растворим в диметилформамиде и в разбавленной серной кислоте.

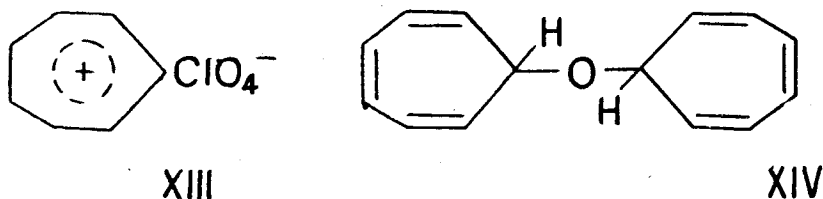
При гидролизе перхлората дифенилциклопропениля в водном растворе бикарбоната натрия образуется 3,3-бис-1,2-дифенилциклопропениловый эфир (XI). Реакция с водной щелочью приводит к образованию α -фенилкоричного альдегида



Одновременно была опубликована работа Бреслау и Ховера [69], которым удалось из дипропилциклопропенкарбоновой кислоты при действии на нее ацетилперхлоратом в уксусном ангидриде получить вполне устойчивый катион дипропилциклопропениля (XII). Перхлорат дипропилциклопропениля нерастворим в эфире, гексане и других неполярных растворителях, растворим в 1 н. HCl , плавится при 80°. Строение его доказано ИК-спектрами и спектрами ЯМР. Этим синтезом была показана несостоятельность предположения о стабилизирующем влиянии фенильных групп на устойчивость катиона циклопропениля.

Исследование планарности катионов замещенного циклопропениля на примере перхлората трифенилциклопропениля рентгеноструктурным методом показало, что циклопропенильное кольцо и три фенильных заместителя расположены приблизительно в одной плоскости [70].

Со свойствами перхлората циклопропениля во многом сходны свойства тропилиевых солей (XIII). Перхлорат тро-

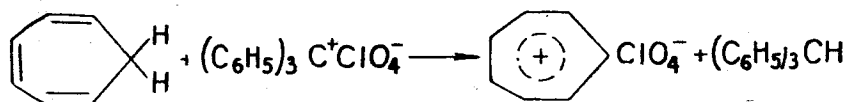


пилия обладает аналогичной растворимостью, при действии раствора бикарбоната натрия на перхлорат тропилия также образуется дитропиловый эфир (XIV).

Исследование Китайгородского с сотрудниками [71, 72] рентгеноструктурным методом строения перхлората и йодида тропилия показало, что ион тропилия не закреплен полностью в кристаллической решетке, а свободно «вращается» в плоскости кольца. При действии нуклеофильных реагентов с активной метиленовой группой на перхлорат тропилия получены различные 7-замещенные циклогептатриены [73]. Химические и спектральные свойства продуктов показывают, что эта реакция является реакцией С-алкилирования. Перхлорат циклогептатриенилия, как многие органические перхлораты, взрывчат [74]. Ультрафиолетовые спектры ряда перхлоратов тропилия приведены в работе [75].

Соль тропилия впервые была получена Мерлингом [76] еще в 1891 г., однако строение ее не было выяснено. В 1931 г. катион циклогептатриенилия на основании расчетов был предсказан Хюккелем [77]. И лишь в 1954 г. Деринг [78] подтвердил, что полученное Мерлингом кристаллическое соединение является не чем иным, как солью тропилия.

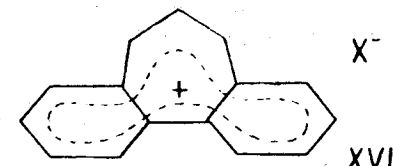
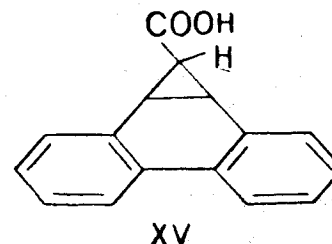
Перхлорат тропилия может быть легко получен при действии трифенилметилперхлората, который является эффективным акцептором гидридионов, на циклогептатриен [79]



Этим же способом были синтезированы некоторые гомологи тропилиевых солей [80].

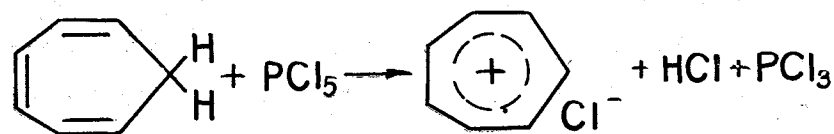
Вышеописанный метод был использован также для получения перхлората винилтропилия из винилциклогептатриена [81]. Реакция велась при сильном охлаждении в ацетонитриле. Перхлорат винилциклогептатриенилия представляет собой светло-желтый порошок, темнеющий при комнатной температуре в аргоне и зеленеющий на воздухе. Продукт растворяется с образованием желтых растворов в ацетонитриле, нитрометане, ацетоне и концентрированной серной кислоте, очень чувствителен к кислороду воздуха, влаге и термическим воздействиям. С целью получения солей тропилия Дьюар и Джанелин [82] провели изучение реакции отщепления функциональных групп от 1-замещенных циклогептатриена-2,4,6 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{R}$, где $\text{R} = \text{COOH}, \text{COCl}, \text{CN}$). Действием на эти соединения перхлоратом серебра в нитрометане авторы получили перхлорат

тропилия. Эти же авторы [83] при действии диазоуксусного эфира на фенантрен с последующей обработкой едким калием получили дибензнокрадиенкарбоновую кислоту (XV).



Попытка получения перхлората дибензтропилия (XVI) при обработке (XV) перхлоратом серебра не увенчалась успехом из-за малой устойчивости катиона дибенз-[а, с]-тропилия, вызванной пространственными затруднениями, возникающими между атомами водорода фенильных ядер, находящихся в орто-положениях. Однако при действии перхлората серебра на соответствующий ковалентный хлорид Фернхольцем [84] был получен перхлорат дибензтропилия.

Курсанов и Вольпин [85], изучая действие электрофильных реагентов на циклогептатриен, нашли, что при действии серной кислоты происходит экзотермическая реакция и с 18%-ным выходом образуется соль тропилия, которую переводят в соответствующий перхлорат. Кислоты, не обладающие окислительным действием, не превращают циклогептатриен в катион тропилия. Оказалось, что галоидные соединения элементов с переменной валентностью способны отнимать пару электронов от циклогептатриена, превращая его в тропилиевый катион. Так, PCl_5 легко реагирует с циклогептатриеном по схеме



Реакция идет с практически количественным выходом без осмоления. Полученные таким образом соли тропилия действием хлорной кислоты переводятся в устойчивые перхлораты.

Этот весьма удобный метод Курсанова и Вольпина впоследствии применялся другими исследователями [86].

В английском патенте [87] указывается на возможность получения перхлората тропилия путем окисления хлорной кислотой циклогептатриена или его производных не более чем с одним заместителем при метиленовой группе. Привлекает внимание сообщение о получении перхлората тропилия автоокислением циклогептатриена в уксуснокислом растворе в присутствии хлорной кислоты [88].

Получение перхлората тропилия [82, 85]

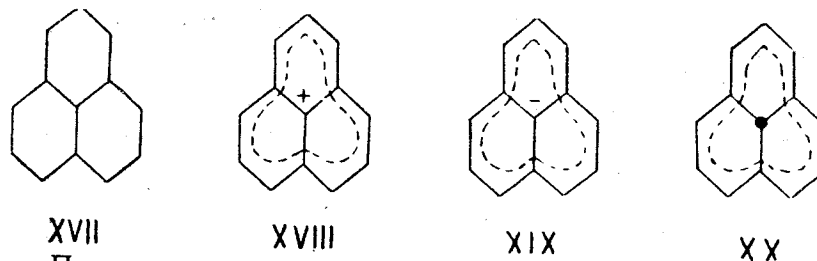
1. Реакция хлорангидрида циклогепта-2, 4, 6-триен-карбоновой кислоты с перхлоратом серебра. Раствор 1,3 г хлорангидрида кислоты в 10 мл сухого нитрометана в течение 45 мин прибавляют по каплям к перемешиваемому раствору 1,74 г (0,0084 моля) перхлората серебра в 20 мл сухого нитрометана при 90°. Через 75 мин осадок хлорида серебра отфильтровывают и к фильтрату прибавляют 30 мл сухого эфира. Выпадает осадок перхлората тропилия (0,39 г, 28%), который перекристаллизовывают из нитрометана.

2. Взаимодействие 7-цианоциклогепта-1, 3, 5-триена с перхлоратом серебра. 1 г (0,0085 моля) цианида нагревают с 3,6 г (0,017 моля) перхлората серебра при 80° в течение 5,5 ч в 50 мл сухого нитрометана. После удаления цианида серебра (3,6 г, 58%) к фильтрату прибавляют 100 мл эфира и отделяют 0,72 г белого осадка перхлората тропилия (45%).

3. Метод Курсанова и Вольпина. В колбу, снабженную мешалкой и обратным холодильником, защищенным хлоркальциевой трубкой, помещают 4,1 г (0,02 моля) PCl_5 и 40 мл четыреххлористого углерода и при перемешивании прибавляют 0,91 г (0,0098 моля) циклогептатриена, растворенного в 10 мл CCl_4 ; сразу начинает выпадать обильный белый осадок. Реакционную смесь перемешивают около часа и затем кипятят в течение 15 мин. После охлаждения осадок быстро отсасывают на воронке, промывают четыреххлористым углеродом и обрабатывают при охлаждении 4 мл воды; происходит бурная реакция. Реакционную колбу и воронку промывают небольшим количеством спирта. Полученный водно-спиртовой раствор (слой CCl_4 на дне не мешает дальнейшим операциям) обрабатывают небольшим избытком 30%-ной хлорной кислоты. Сразу выпадает обильный осадок перхлората тропилия, который после охлаждения отфильтровывают и промывают холодным спиртом. Перхлорат без перекристаллизации достаточно чист для дальнейшей работы. Выход — 1,49 г (80%).

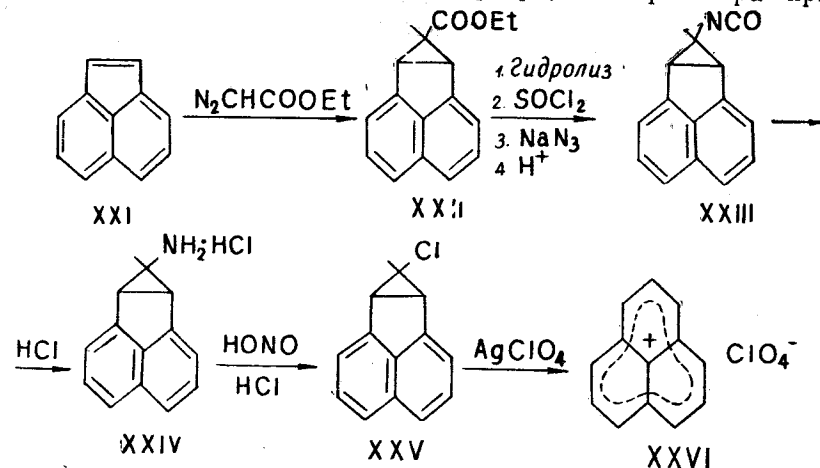
При проведении этой же реакции без нагревания, при перемешивании 2,5 ч и стоянии в течение ночи выход тропилия достигает 98%.

Среди различных полициклических систем в последнее время внимание исследователей привлекает перинафтенильная система (XVII), способная существовать в виде катиона (XVIII), аниона (XIX) и свободного радикала (XX)



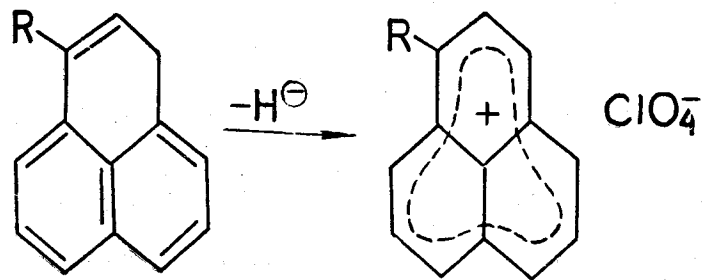
Представление о высокой устойчивости катиона перинафтенилия, как и катиона циклогептатриенилия, было выведено из теории молекулярных орбит [89] раньше, чем это было подтверждено экспериментально [90]. Перинафтенильный катион в виде перхлората был получен Пети [90, 91], исходя из аценафтилена и диазоуксусного эфира.

Диазоуксусный эфир при нагревании с аценафтиленом (XXI) в декалине дает 3-карбэтоксиг-1,2-циклопропанаценафтилен (XXII). Гидролиз этого эфира с последующей перегруппировкой Курциуса приводит к изоцианату (XXIII). Гидролиз изоцианата дает хлоргидрат 3-амино-1,2-циклопропанаценафтена (XXIV). При действии на последний нитритом натрия в концентрированной HCl образуется 3-хлор-1,2-циклопропанаценафтен (XXV). Это хлорпроизводное не имеет свойств ионного соединения: оно растворимо в неполярных растворителях, не дает реакции с нитратом серебра. Нагревание его с перхлоратом серебра в сухом нитрометане приводит к образованию хлористого серебра, а из раствора при



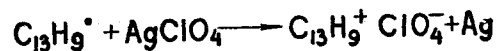
прибавлении эфира выделяется перхлорат перинафтелиния (XXVI).

Недавно Сатерленд и Рейд [92] при действии хинонов и хлорной кислоты на перинафтен и его различные алкильные и алкокси-производные получили соответствующие перхлораты перинафтелиния

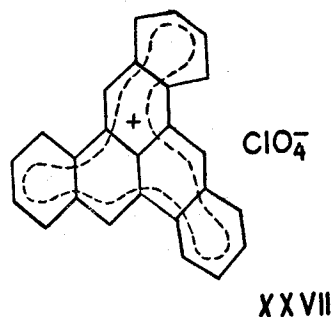


Отмечено, что вместо хинонов и HClO_4 может быть использован трифенилметилперхлорат.

Рейд [93] показал принципиальную возможность получения перхлората перинафтелиния при взаимодействии перхлората серебра с перинафтелильным радикалом



Катион перинафтелиния более устойчив, чем катион триарилметила, но уступает в стабильности катиону тропилия. Перхлорат перинафтелиния нерастворим в неполярных растворителях, но растворим в сильных кислотах, легко гидролизуется и малоустойчив на воздухе. Аналогичными свойствами обладает полученный Кларом и Стюартом [94] перхлорат трибензоперинафтелиния (XXVII).



Получение перхлората перинафтелиния [91]

1, 2-Циклопропанаценафтен-3-карбоновая кислота

К смеси 250 г аценафтилена в 200 мл декалина при перемешивании и 140° прибавляют из капельной воронки 130 г этилового эфира диазоуксусной кислоты в течение 3,25 ч. Нагревание и перемешивание продолжают до тех пор, пока не прекратится выделение газа. Охлаждают смесь, перемешивают с 400 мл ацетона и отфильтровывают небольшое количество образовавшегося полимера. Ацетон упаривают, сырой эфир энергично перемешивают с 10%-ным раствором щелочи (1000 мл) в колбе с вертикальным холодильником. Полученную смесь охлаждают до 5° и отфильтровывают кристаллическую натриевую соль кислоты. Соль растворяют в 500 мл горячей воды, нагревают некоторое время с древесным углем и отфильтровывают прозрачный раствор. Свободную кислоту получают нагреванием фильтрата с избытком разбавленной соляной кислоты. Выход—62 г (20%). Кислота кристаллизуется из этанола в белых пластинках, т. пл. $199-201^\circ$. Пикрат—оранжевые пластинки, т. пл. 158° (из спирта).

Перегруппировка Курциуса

а) 39 г вышеописанной кислоты перемешивают около 1,5 ч с 20 г тионилхлорида в сухом бензоле (1,80 мл), содержащем шесть капель пиридина. Растворитель удаляют и полученный хлорангидрид перекристаллизовывают из петролейного эфира. Нагревание с аммиаком дает амид в виде белых игл, т. пл. 248° (из спирта).

б) К 26 мл хлорангидрида, растворенного в 150 мл ацетона, прибавляют по каплям раствор 8,5 г азидата натрия в 15 мл воды при сильном перемешивании. На протяжении всего прибавления и еще 20 мин после него температуру поддерживают ниже 0° . Затем прибавляют 300 мл воды, экстрагируют азид кислоты бензолом и сушат экстракт над безводным сульфатом натрия. Большую часть бензола удаляют при пониженном давлении, прибавляют 300 мл сухого бензола и нагревают $2,5$ ч с обратным холодильником. Раствор концентрируют до объема примерно 50 мл, к остатку прибавляют 150 мл концентрированной HCl , энергично перемешивая, нагревают 45 мин с обратным холодильником. При охлаждении получают 20,5 г 3'-амино-1,2-циклопропанаценафтена в виде светло-коричневых пластинок. Кристаллизуют из разбавленной соляной кислоты.

3'-Хлор-1,2-циклопропанаценафтен

10 г хлоргидрата амина растворяют в смеси 80 мл концентрированной HCl и 40 мл ледяной уксусной кислоты. Прибавляют 200 мл эфира, смесь охлаждают до -5° и по каплям при энергичном перемешивании прибавляют раствор 4,2 г NaNO_2 в 20 мл воды в течение 15 мин, после чего смесь перемешивают еще около 30 мин. Водный слой отделяют и экстрагируют несколько раз эфиром. Соединенные эфирные вытяжки промывают сначала водой, затем разбавленным раствором аммиака. Сырой продукт, полученный после удаления эфира, хроматографируют на окиси алюминия и элюируют высшей фракцией петролейного эфира. Полученное производное (5,0 г)—бесцветные иглы, т. пл. $122-123^\circ$, хорошо растворимо в бензоле, гексане, хлороформе, не дает реакции с AgNO_3 .

Перхлорат перинафтенилия

1,1-г 3'-хлор-1,2-циклопропанаценафтена растворяют в 30 мл сухого нитрометана и прибавляют 3,0 г перхлората серебра. Раствор выдерживают 2 ч при 70°, изредка встряхивая. На протяжении этого времени медленно выпадает хлорид серебра, и раствор постепенно становится темно-зеленым. Хлорид серебра (0,79 г, 90%) отфильтровывают. К фильтрату прибавляют 250 мл сухого эфира. Выпавший желтый микрокристаллический осадок перхлората перинафтенилия отделяют, промывают несколько раз сухим эфиром и, предостерегая от влаги, переносят в заполненную азотом чашку для взвешивания. Остатки эфира удаляют в вакууме. Получают 1,2 г (84%). Продукт может быть легко перекристаллизован из нитрометана, если эти операции вести в атмосфере азота. Перхлорат перинафтенилия нерастворим в неполярных растворителях и растворим в 60%-ной HClO_4 и 35%-ной HCl .

Большой интерес представляет работа Кирби и Рейда [95] по синтезу перхлората 4,6,8-триметилазуления; авторы получили его при непродолжительном кипячении 4,6,8-триметилазулена с избытком 70%-ной HClO_4 в уксусной кислоте. Перхлорат 4,6,8-триметилазуления — кристаллический продукт, плавящийся с разложением при 168—171°, устойчивый на воздухе, но разлагается водой. При нагревании в органических растворителях в отсутствие избытка HClO_4 он распадается на 4,6,8-триметилазулен и хлорную кислоту. Аналогичные соли из азулена, 1-метилазулена и гвайазулена не получают, что указывает на необходимость наличия заместителей в положениях 4 и 8 азуленового цикла для образования азулениевых солей.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Traude. Ber., 12, 1558 (1879).
2. K. A. Hofmann, A. Metzler, H. Lecher. Ber., 43, 178 (1910).
3. K. A. Hofmann, A. Metzler, K. Hobold. Ber., 43, 1080 (1910).
4. T. Arndt, P. Nachtway. Ber., 59B, 448 (1926).
5. H. Burton, P. F. G. Praill. Analyst, 80, 4 (1955).
6. G. Barlot, S. Margale. Bull. Soc. chim. France, 1953, 712.
7. H. Böhme, B. Mencke. Arch. Pharm., 293/65, 54 (1960).
8. L. Gadle, R. Moshier. Пат. США, 2899468 (1959).
9. K. Hofmann, R. Roth, K. Hobold, A. Metzler. Ber., 43, 2624 (1910).
10. R. Spallino. Ann. chim. appl., 1, 435 (1914).
11. K. Hofmann, H. Arnoldi. Ber., 39, 3146 (1906).
12. A. Glasner, A. Makovri. J. Chem. Soc., 1953, 182.
13. A. Glasner, A. Makovri. Bull. Research Council Israel, 3, 89 (1953).
14. A. Glasner, A. Makovri. J. Chem. Soc., 1954, 1606.
15. Е. Д. Сыч. ЖОХ, 32, 984 (1962).
16. R. Shriner, R. Moffet. J. Am. Chem. Soc., 61, 1447 (1939).
17. M. Zacherl. Microchem. Acta, 33, 387 (1948).
18. R. Kahn, W. Olting. Chem. Ztg., 74, 133 (1950).
19. H. Moureu, H. Munsch. Arch. Mal. Prof., 12, 157 (1951).
20. P. Pfeiffer, W. Jowleff, P. Fischer, P. Monti, H. Mully. Lieb. Ann., 412, 253 (1916).
21. C. Smeets. C. A. 31, 1815 (1937).
22. R. Summerbell, I. N. Bauer. J. Am. Chem. Soc., 57, 2364 (1935).
23. J. Sakurada, S. Okamura. Koll. Z., 81, 199 (1937).
24. G. Belmondi, J. Vezzosi. J. Inorg. and Nucl. Chem., 8, 577 (1958).
25. T. Ulbricht. Chem. and Ind., 1961, 1570.
26. C. Hare, M. Boye. Phil. Mag., 19, 370 (1841).
27. H. E. Roscoe. Lieb. Ann., 124, 124 (1862).
28. J. Meyer, W. Spormann. Z. anorg. Chem., 228, 341 (1936).
29. I. Radell, I. W. Connolly, A. I. Raymond. Angew. Chem., 74, 50 (1962).
30. I. Radell, I. Connolly, A. Raymond. J. Am. Chem. Soc., 83, 3958 (1961).
31. M. Redies, T. G. Iredale. J. Phil. Chem., 48, 224 (1944).
32. C. A. Hammond, M. F. Hawthorne. I. H. Waters. J. Am. Chem. Soc., 82, 704 (1960).
33. A. Zendwitz, H. Wagner, K. Hofmann. Ber., 42, 4390 (1909).
34. J. Connolly, A. Raymond. J. Am. Chem. Soc., 83, 3958 (1961).
35. K. Ziegler. Lieb. Ann., 434, 41 (1923).
36. L. Birckenbach, J. Goubeau. Naturwiss., 18, 530 (1930).
37. C. Correns. Naturwiss., 18, 530 (1930).
38. M. Schmeisser. Angew. Chem., 67, 493 (1955).
39. H. Burton, J. Cheeseman. J. Chem. Soc., 1953, 986.
40. H. Burton, J. Cheeseman. J. Chem. Soc., 1953, 832.
41. H. Burton, J. Cheeseman. J. Chem. Soc., 1953, 827.
42. W. J. Monicelli, J. F. Hennion. J. Am. Chem. Soc., 63, 1722 (1941).
43. H. Burton, D. A. Munday. J. Chem. Soc., 1954, 1456.
44. L. Birckenbach, J. Goubeau. Ber., 65, 395 (1932).
45. K. A. Hofmann, H. Kirmrenther, A. Thal. Ber., 43, 183 (1910).
46. J. Lofsehit, J. Girbes. Ber., 61, 1463 (1928).
47. K. Liegler, H. Wolschitt. Lieb. Ann., 479, 90 (1930).
48. A. Hantzsch. Ber., 54, 2573 (1921).
49. L. C. Anderson. J. Am. Chem. Soc., 52, 4567 (1930).
50. M. Gomberg. Ber., 40, 1847 (1907).
51. M. Gomberg, L. H. Cane. Lieb. Ann., 370, 142 (1909).
52. K. A. Hofmann, H. Kirmrenther. Ber., 42, 4856 (1909).
53. K. M. Harmon, H. I. Dauben, L. R. Honnen. J. Org. Chem., 25, 1442 (1960).
54. R. E. Buchies и corp. J. Am. Chem. Soc., 82, 2444 (1960).
55. U. Wannagat, W. Liehr. Angew. Chem., 69, 783 (1957).
56. U. Wannagat, F. Brandmair, W. Liehr. Z. anorg. Chem., 302, 185 (1959).

57. T. W. Milligan, B. C. Minors. *J. Org. Chem.*, **28**, 235 (1963).
58. R. Okawara, B. J. Harthaway, D. E. Webster. *Proc. Chem., Soc.*, **1963**, 767.
59. G. Leal, R. Pettit. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3160 (1953).
60. Э. Д. Венус-Данилова, А. Фабрицы. *ЖОХ*, **26**, 884 (1956).
61. А. Фабрицы. *ЖОХ*, **31**, 1548 (1961).
62. A. Fabrycy. *Chimia*, **15**, 552 (1961).
63. I. R. Mahler, R. Pettit. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1511 (1962).
64. N. J. Leonard, C. R. Johnson. *J. Am. Chem., Soc.*, **84**, 3701 (1962).
65. N. J. Leonard, C. R. Johnson. *Angew. Chem.*, **75**, 387 (1963).
66. Д. Бетел, В. Голд. *Усп. хим.*, **29**, 106 (1960).
67. М. Е. Вольпин. *Усп. хим.*, **29**, 298 (1960).
68. D. G. Farnum, M. D. Burr. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2651 (1960).
69. R. Breslow, H. Höver. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2644 (1960).
70. M. Sundaralingam, L. Jensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3302 (1963).
71. А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Т. Л. Хоцянова, М. Е. Вольпин, Д. Н. Курсанов. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 39.
72. А. Китайгородский, Ю. Стручков, Т. Хоцянова. *Acta crystal.*, **10**, 797 (1957).
73. K. Conrow. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5461 (1959).
74. P. G. Ferrihi, A. Marker. *Angew. Chem.*, **74**, 488 (1962).
75. J. L. Hartwell, M. Y. Nadkarni, J. Leiter. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3180 (1952).
76. G. Merling. *Ber.*, **24**, 3108 (1891).
77. E. Hückel. *Ztschr. Physik*, **70**, 204 (1931).
78. W. Dering, L. Knox. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3203 (1954).
79. H. J. Douben, F. A. Gadecki, K. M. Harmon, D. L. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4557 (1957).
80. H. J. Douben, L. H. Hoppen, K. M. Harmon. *J. Org. Chem.*, **25**, 1442 (1960).
81. Г. Гладковский, С. Скороходов, С. Слывина, А. Хачатуров. *Изв. АН СССР, ОХН*, **1963**, 1273.
82. M. Dewar, C. Janellin. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 2438.
83. M. Dewar, C. Janellin. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3139.
84. H. Fernholz. *Lieb. Ann.*, **568**, 63 (1950).
85. Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин. *ДАН СССР*, **113**, 339 (1957).
86. Q. Fraenkel, R. E. Carter, A. McLachlan, I. H. Richards. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5846 (1960).
87. Англ. пат., 887693 (1962); С. А., **57**, 8508с.
88. A. P. Ter Borg, R. Van Helden, A. F. Bickel. *Rec. trav. chim.*, **81**, 165 (1962).
89. V. Gold, F. Tye. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2184.
90. R. Pettit. *Chem. and Ind.*, **1956**, 1306.
91. R. Pettit. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1972 (1960).
92. D. H. Reid, R. G. Sutherland. *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3295.
93. D. H. Reid. *Tetrahedron*, **3**, 339 (1958).
94. E. Clar, D. Stewart. *J. Chem. Soc.*, **1958**, 23.
95. E. C. Kirby, D. H. Reid. *Chem. and Ind.*, **1960**, 1217.

Глава III

РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Широко используемые в органической химии реакции электрофильного замещения (галоидирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование, диазотирование, ацилирование и др.) имеют исключительно важное значение для промышленного получения красителей, лекарственных препаратов душистых веществ, средств защиты растений и т. п.

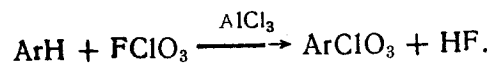
Электрофильное замещение в ароматическом ряду осуществляется при действии на ароматические соединения минеральных кислот, галоидов и других неорганических реагентов или при взаимодействии с органическими соединениями (кислоты и их производные, альдегиды, кетоны, oleфины, спирты, окись этилена и др.), которые в условиях реакции легко образуют карбкатионы.

В реакциях этого типа часто применяются различные катализаторы (галогениды и ионы металлов, минеральные кислоты и др.), которые облегчают гетеролитический разрыв связей, протекающий с образованием активных катионов. Хлорная кислота и ее соединения оказались эффективными катализаторами реакций электрофильного замещения (алкилирование, ацилирование, нитрование, галоидирование и др.) и были использованы также для осуществления новой реакции в ароматическом ряду — реакции перхлоририрования.

I. ПЕРХЛОРИЛИРОВАНИЕ И ФТОРИРОВАНИЕ ПЕРХЛОРИЛФТОРИДОМ

Попытки введения остатка ClO_3 в органические соединения при действии хлорной кислоты на вещества ароматического характера долгое время были безуспешными. Лишь в 1958 г.

Инман и Остерлинг с сотрудниками разработали прямой способ перхлорилирования органических соединений [1, 3, 4]. При действии FClO_3 на бензол и другие ароматические углеводороды, не содержащие электроноакцепторных групп, в присутствии AlCl_3 или AlBr_3 легко образуются перхлорильные соединения ароматического ряда



Спектры [1] и химические свойства перхлорильных соединений [1—4] подтверждают, что они имеют строение ArClO_3 , а не сложноэфирную структуру ArOClO_2 .

Перхлорилирование бензола [1]

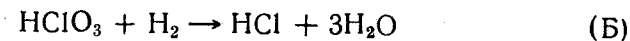
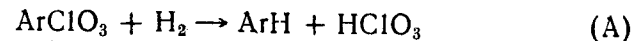
Газообразный перхлорилфторид при перемешивании пропускают через суспензию 33 г хлористого алюминия в 500 мл бензола при 10—20°. Реакционная смесь сразу же становится черной и разогревается. Температуру регулируют скоростью прибавления FClO_3 и охлаждением смеси на водяной бане. При этом наблюдается выделение хлористого водорода. Примерно через 3 ч выделение HCl становится незначительным и реакция прекращается. Всего в смесь пропускают 30 г FClO_3 . Около 2 г непрореагировавшего перхлорилфторида регенерируют путем пропускания через ловушку для отходящих газов, охлажденную сухим льдом. Черную аморфную алюминиевую соль отфильтровывают от бензольного раствора и высушивают. Получают 27 г черного порошка, дымящего на воздухе. Фильтрат перегоняют с паром, бензольный слой отделяют, высушивают и испаряют бензол. Получают 37 г жидкого продукта, при перегонке которого в вакууме получается бесцветная жидкость с т. кип. 232° (760 мм) или 78° (2 мм), $n_D^{20} = 1,5203$, $D_4^{30} = 1,185$.

Перхлорилирование в пара-положении легко протекает также с анизолом [1], фтор-[1], хлор-[3], и бромбензолом [3]. Перхлориларены представляют собой весьма стабильные жидкости или твердые вещества, причем некоторые из них перегоняются без разложения. Они вполне устойчивы в нейтральной и кислой среде, но гидролизуются концентрированными растворами щелочей до фенолов



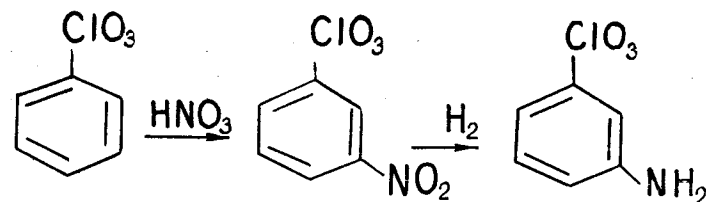
При сильном ударе и высокой температуре перхлорильные соединения детонируют и разлагаются со взрывом. При гидрировании перхлорилбензола водородом в спиртовом раство-

ре легко происходит элиминирование перхлорильной группы и образуется бензол [4]. Исследование скорости поглощения водорода, а также скорости восстановления хлорноватой кислоты показало, что гидрирование $\text{RC}_6\text{H}_4\text{ClO}_3$ протекает в две стадии, причем первая стадия реакции идет с большей скоростью [4]



При пропускании 1 моля водорода в раствор ArClO_3 в уксусной кислоте реакция протекает в соответствии с уравнением (A), так как в этом случае образуется 88—90% хлорноватой кислоты.

Перхлорилбензол нитруется в мета-положение, а нитросоединение может быть восстановлено до амина [1]



Однако возможно полное восстановление м-нитроперхлорилбензола, протекающее с поглощением 7 молей водорода и элиминированием перхлорильной группы [4].

Скот и Остерлинг с целью получения дегидробензола изучили действие нуклеофильных реагентов на перхлорильные соединения [3]. Было показано, что перхлорилбензол хотя и не взаимодействует при нагревании с металлическими литием и магнием, но уже при —33° бурно реагирует с NaNH_2 и ArNH_2 в жидком аммиаке с образованием трифениламина. Образование дегидробензола из перхлориларенов подтверждается исследованием кинетики отщепления перхлорильной группы, которая легко протекает (на 87%) при действии NH_2 -аниона в жидком аммиаке.

Измерение дипольного момента FClO_3 показало [5], что группа ClO_3 является электроположительным концом диполя, а атом фтора—электроотрицательным. Таким образом, в присутствии кислот Бренстедта или Льюиса (как это имеет место в случае реакции перхлорилирования) ароматическое соеди-

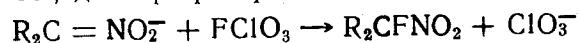
нение будет подвергаться атаке электрофильным катионом ClO_3^+ . В щелочной среде, напротив, FCIO_3 в результате индуктомерного сдвига может вести себя как эффективный фторирующий реагент с электроположительным фтором. Так, при действии FCIO_3 на 1-этоксикиклогексен в пиридине при 0° образуется 2-фторциклогексанол. Соединения с активной метиленовой группой (ацетилацетон, диэтилмалонат и др.) легко фторируются перхлорилфторидом [6, 7]. Эти соединения вводятся в реакцию в виде натриевых производных, при этом выделяется хлорат натрия, а фтор становится на место активного водорода.

Фторирование перхлорилфторидом [6]

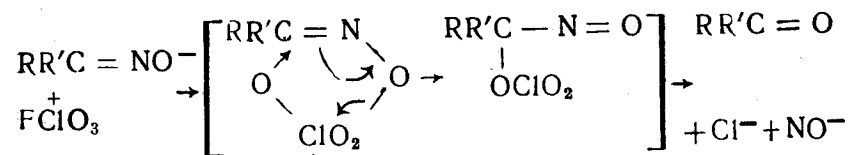
32 г (0,2 моля) диэтилмалоната прибавляют к раствору 0,4 моля этилата натрия в 250 мл абсолютного этанола. Раствор охлаждают на водяной бане при эффективном перемешивании. Перхлорилфторид пропускают в смесь со средней глубиной погружения пропускной трубки. Реакция проходит быстро, и наблюдается некоторое разогревание. Температуру реакции поддерживают при $10-15^\circ$ как скоростью прибавления перхлорилфторида, так и внешним охлаждением.

В процессе реакции выпадает осадок твердого хлората натрия из реакционной смеси. Пропускание FCIO_3 прекращают, когда реакция среды перестает быть щелочной. Реакционную смесь выливают в трехкратный объем воды и встряхивают для растворения неорганических солей. Водный раствор несколько раз экстрагируют эфиром, эфирный экстракт промывают несколькими маленькими порциями воды и сушат над безводным сульфатом магния. Огоняют эфир, а затем перегоняют диэтил-2,2-диформалонат, представляющий собой бесцветную жидкость с т. кип. 53° (1 мм), $n_D^{20} = 1,3800$, $D_4^{25} = 1,162$. Выход—33 г (84%).

Шехтер и Робертсон [8] нашли, что натриевые соли вторичных нитроалканов, реагируя с перхлорилфторидом в метаноле при $0-10^\circ$, дают фторнитросоединения с выходом 30—40%

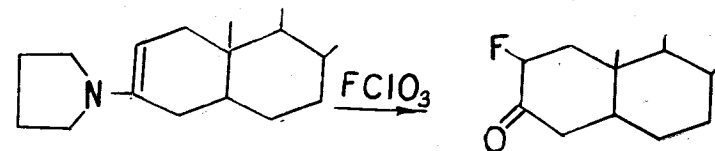


С Na-солями первичных нитросоединений FCIO_3 в тех же условиях образует альдегиды. При действии FCIO_3 на оксимы кетонов в щелочной среде Фримен [9] получил кетоны. Предполагается [9], что в этом случае реакция протекает по следующей схеме

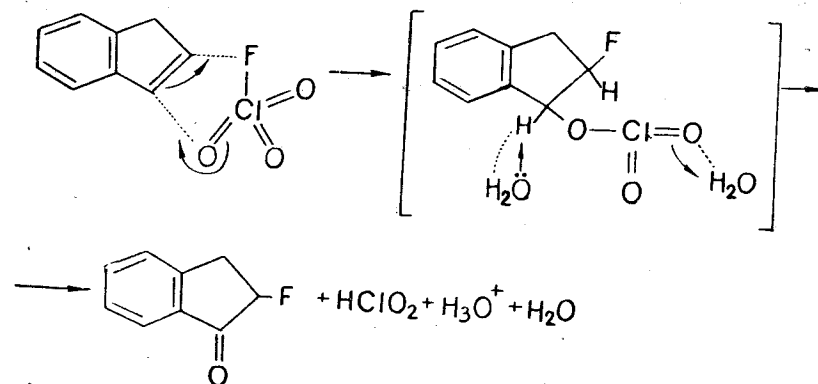


Взаимодействие 2,6-диметилфенолята натрия с FCIO_3 в пентане, толуоле или диоксане приводит к образованию сложной смеси, из которой удалось выделить 2,6-диметилбензохинон, 2,6-диметилфенол и 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-дифенохинон [10].

Перхлорилфторид был недавно успешно использован для введения фтора в стероидные соединения [11].



Интересная реакция оксофторирования описана в работе [12], где показано, что при действии перхлорилфторида на инден в среде вода—диоксан при комнатной температуре образуется 2-фторинданон



Найдено, что аналогичным образом проходит оксофторирование стероидов. Действие перхлорилфторида на стероиды описано также в работе [13].

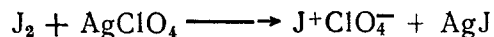
ЛИТЕРАТУРА

1. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyszkowsky. J. Am. Chem. Soc., **80**, 5286 (1958).
2. F. R. Huber, L. Shenk. Пат. США, 2899471 (1959).
3. F. Scott, R. Oesterling. J. Am. Chem. Soc., **82**, 5247 (1960).

4. F. Scott, R. Oesterling. J. Org. Chem., 25, 1688 (1960).
5. F. Scott, R. Oesterling, E. Tyszkowsky, C. Inman. Chem. and Ind., 1960, 528.
6. C. Inman, R. Oesterling, E. Tyszkowsky. J. Am. Chem. Soc., 80, 6533 (1958).
7. H. Hershon, A. Scale. J. Org. Chem., 27, 463 (1962).
8. H. Schechter, E. Roberson. J. Org. Chem., 25, 175 (1960).
9. J. Freeman. J. Am. Chem. Soc., 82, 3869 (1960).
10. A. Kende, P. Mac Gregor. J. Am. Chem. Soc., 83, 4197 (1961).
11. R. Gallard, E. Iensen. J. Org. Chem., 23, 1406 (1958).
12. M. Neeman, I. Osawa. J. Am. Chem. Soc., 85, 232 (1962).
13. H. Kissman и др. J. Am. Chem. Soc., 82, 2312 (1960).

2. ГАЛОИДИРОВАНИЕ

Биркенбах с сотрудниками разработали удобный способ йодирования ароматических соединений элементарным йодом в присутствии перхлората серебра [1]. Йодирование проводят в эфирном или бензольном растворах при обычной температуре. Предполагается [1], что при взаимодействии хлорнокислого серебра с йодом образуется перхлорат йода $J^+ClO_4^-$, который и является йодирующим агентом



Для связывания освобождающейся хлорной кислоты в реакционную смесь добавляют окись магния, окись кальция или их карбонаты.

Получение йодбензола [1]

22 г хлорнокислого серебра и 10 г углекислого кальция смешивают со 100 мл бензола и к суспензии при охлаждении и перемешивании в течение 15 мин добавляют 25 г йода. Смесь фильтруют, трижды промывают водой, высушивают хлористым кальцием и перегоняют. Выход йодбензола составляет 16 г (80%), т. кип. 184°.

При йодировании толуола в темноте происходит замещение в ядре; на свету же, напротив, наблюдается замещение в боковой цепи. Указанным путем с высоким выходом были получены п-йодтолуол, о-йодтолуол, α-йоднафталин, п-йодфенол и другие соединения. При бромировании 1,3,5-три-трет.-бутилбензола бромом в присутствии $AgClO_4$ и $HClO_4$ в смеси уксусной кислоты и диоксиана реакция сопровождается от-

щеплением одной из алкильных групп и образованием смеси 1-бром-2,4,6-три-трет.-бутилбензола и 1-бром-2,5-ди-трет.-бутилбензола [2].

С использованием хлорной кислоты изучалась кинетика бромирования бифенила [3, 4], бензойной кислоты [5], нитроацетона, нитробензола, перхлората триметиланилина [6], замещенных бензилфенилкетонов [7], м-ксилола, α-бромстирола, бромистого аллила, 3,4- и 2,6-дихлорстирола, этилового эфира акриловой кислоты [8], бензола, гексадейтеробензола [9] и мезитилена [10], хлорирования ацетона [11], а также йодирования 2,4-дихлорфенола и анизола хлористым йодом [12].

Сравнительное хлорирование п-толуолсульфоната натрия хлорноватистой кислотой, проведенное с хлорной и серной кислотами в качестве катализаторов, показало, что серная кислота в этой реакции более эффективна [13]. Кроме этого, с использованием хлорной кислоты проводилось присоединение хлора и брома к α, β-ненасыщенным альдегидам [14] и хлора к соединениям, содержащим дихлорвинильную группу, что было использовано Несмеяновым с сотрудниками для синтеза α-хлоркарбоновых кислот [15].

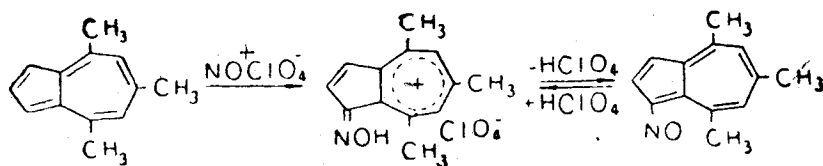
ЛИТЕРАТУРА

1. L. Birckenbach и сопр. Ber., 63, 2544 (1930); 64, 961, 1076 (1931); 67, 917, 1420, 1729 (1934).
2. P. C. Myhre. Acta chem. Scand., 14, 219 (1960).
3. P. de la Mare, J. L. Maxwell. Chem. and Ind., 1961, 553.
4. P. de la Mare, J. L. Maxwell. J. Chem. Soc., 1962, 4829.
5. R. P. Bell, R. R. Robinson. Proc. Roy. Soc., A270, 411 (1962); РЖХим., 1963, 20 Ж 28.
6. P. de la Mare, J. C. Hilton. J. Chem. Soc., 1962, 997.
7. A. Fischer, J. Packer, J. Vaughan. J. Chem. Soc., 1962, 3318.
8. P. W. Robertson, R. M. Dixon, W. G. M. Goodwin, I. R. McDonald, I. F. Scaife. J. Chem. Soc., 1949, 294.
9. P. de la Mare, J. T. Harvey. J. Chem. Soc., 1957, 923.
10. R. M. Keefer, L. J. Andrews. J. Am. Chem. Soc., 78, 3637 (1956).
11. R. P. Bell, K. Jates. J. Chem. Soc., 1962, 1927.
12. E. Berliner. J. Am. Chem. Soc., 80, 856 (1958).
13. D. H. Derbyshire, W. A. Waters. J. Chem. Soc., 1951, 73.
14. P. de la Mare, P. W. Robertson. J. Chem. Soc., 1945, 888.
15. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, А. Н. Кост, Т. Т. Васильева, Б. В. Копылова. Tetrahedron, 17, 69 (1962).

3. НИТРОВАНИЕ, НИТРОЗИРОВАНИЕ И ДИАЗОТИРОВАНИЕ

Хлорная кислота редко применяется как катализатор нитрования, но тем не менее она использовалась в этой реакции в основном для сравнения с другими кислотными катализаторами. Ропузинский, изучая нитрование бензола нитроглицерином в среде различных кислот, пришел к выводу, что выход нитробензола зависит от силы и концентрации кислоты. При использовании 60%-ной HClO_4 выход нитробензола составляет 73,2% [1]. С использованием HClO_4 в качестве катализатора изучены направления и скорости нитрования алкил- и галлоидбензолов в тетраметиленсульфоне и нитрометане [2]. Кун и Ола [3] недавно провели сравнительное изучение реакции нитрования различных ароматических соединений нитрилгалогенидами NO_2X (где $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) и нитрилперхлоратом $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$. Боннером и Фризелем измерена скорость этерификации изоамилового спирта азотной кислотой в 55—62,5%-ной хлорной кислоте и определены количества изоамилнитрата при равновесии [4].

Реакция фенола с азотистой кислотой в 20—60%-ной HClO_4 протекает по уравнению второго порядка и приводит к образованию п-нитрозофенола [5]. Легко получаемый при пропускании окислов азота в хлорную кислоту кристаллический нитрозилперхлорат $\text{NO}^+\text{ClO}_4^-$ реагирует с метанолом, образуя метилнитрит, а при контакте с этанолом, ацетоном или эфиром взрывает [6]. При взаимодействии азулена и 4,6,8-триметилазулена с нитрозилперхлоратом в ацетонитриле образуется перхлорат 1-оксимино-4,6,8-триметилазуления, превращающийся при действии оснований в 1-нитрозо-4,6,8-триметилазулен [7].



Получение перхлората 1-оксиминоазуления [7]

К суспензии 1,43 г нитрозилперхлората в 30 мл безводного нитрометана при перемешивании в токе азота прикапывают охлажденный раствор 1,28 г азулена в 30 мл абсолютного нитрометана. Из светлого раствора выпадают желто-зеленые кристаллы, которые фильтруют без доступа

влаги и воздуха, промывают безводным эфиром и сушат в вакууме. Выход—1,1 г (43%).

По аналогичной методике получают перхлорат 1-оксимино-4,6,8-триметилазуления, но в качестве растворителя используют ацетонитрил, а реакцию проводят при -45° . Продукт представляет собой желтые кристаллы с т. пл. $190-195^\circ$ (из нитрометана). Выход—77%.

Широкое применение находит хлорная кислота для проведения реакции диазотирования и особенно для изучения кинетики и механизма этого процесса [8—14]. Обстоятельному рассмотрению диазотирования в разбавленной HClO_4 посвящена глава книги Цоллингера «Химия азокрасителей» [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Rapuszinsky. Roszn., Chem., **34**, 133 (1960).
2. G. A. Olah, S. J. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3684 (1962).
3. S. J. Kuhn, G. A. Olah. J. Am. Chem. Soc., **83**, 4564 (1961); **84**, 3684 (1962).
4. T. S. Bonner, D. E. Frisel. J. Chem. Soc., **1959**, 3894.
5. D. A. Morrison, T. A. Turney. J. Chem. Soc., **1960**, 1827.
6. J. N. Muller. A. Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, vol. 8, 453. London, 1947.
7. K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhardt. Lieb. Ann., **650**, 42 (1961).
8. E. D. Hugher, C. K. Ingold, J. H. Ridd. Nature, **166**, 642 (1950).
9. H. Schmid, A. F. Sami. Monatsh., **86**, 94 (1955).
10. H. Schmid, C. Essler. Monatsh., **90**, 222 (1959).
11. L. F. Larkworthy. J. Chem. Soc., **1959**, 3116.
12. B. C. Challs, J. H. Rudd. J. Chem. Soc., **1962**, 5197.
13. B. C. Challs, L. F. Larkworthy, J. H. Ridd. Chem. Soc., **1962**, 5203.
14. B. C. Challs, J. H. Ridd. J. Chem. Soc., **1962**, 5208.
15. Цоллигер. Химия азокрасителей. ИЛ, 1960.

4. АЛКИЛИРОВАНИЕ

Алкилперхлораты могут быть использованы как алкилирующие агенты. Так, метилперхлорат, получаемый из йодистого метила и перхлората серебра [1, 2], при обычной температуре медленно взаимодействует с анизолом, давая п-метиланизол. С бензолом метилперхлорат реагирует значительно труднее. Аналогичными свойствами обладают этил-, пропи- и н-бутилперхлораты [1, 2].

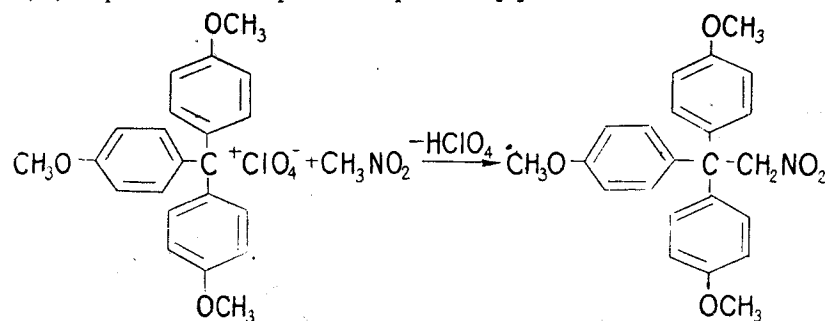
Интересно отметить, что изобутилперхлорат изомеризуется в трет-бутилперхлорат, вследствие чего при алкилировании анизолы и бензола йодистым изобутилом и AgClO_4 получен трет.-бутиланизол (76%) и трет.-бутилбензол. Имеются сведения об алкилировании толуола циклогексилперхлоратом [3, 4].

Получение п-трет-бутиланизола [2]

9,2 г йодистого изобутила быстро добавляют из капельной воронки в охлажденный (до 10°) раствор 10,5 г перхлората серебра в 27 г анизолы. Смесь перемешивают на магнитной мешалке в процессе прибавления реагента. Температура смеси медленно повышается до комнатной. Через 3 ч йодид серебра отфильтровывают, промывают эфиром и водой. Фильтрат смешивают с 250—300 мл холодной воды. Эфирный раствор отделяют, промывают водой, добавляют 4 г концентрированного спиртового раствора КОН и несколько миллилитров этилового спирта до получения гомогенной смеси. Выпавший в осадок перхлорат калия отфильтровывают, фильтрат смешивают с двумя-тремя объемами воды и трижды экстрагируют эфиром. Соединенные экстракты промывают водой и высушивают над сульфатом натрия. Эфир отгоняют, а остаток фракционируют в вакууме. Собирают п-трет-бутиланизол при $90\text{--}105^\circ$ (25 мм). При повторной перегонке и обычном давлении продукт имеет т. кип. $215\text{--}220^\circ$, $n_D^{19,5} = 1,5040$. Выход п-трет-бутиланизола составляет 76%.

Высокой реакционной способностью обладают аралкилперхлораты. Бензилперхлорат, получаемый в растворе алкилируемого вещества, легко взаимодействует с бензолом и толуолом, образуя дифенилметан и п-метилдифенилметан с хорошим выходом [1]. Дифенилметилперхлорат в течение 2 ч при комнатной температуре легко превращает бензол в трифенилметан (65%) [5]. При действии тритилперхлората ($\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$) на смесь фенола и анилина получен п-аминотетрафенилметан с выходом 78—84% [6]. Тритилперхлорат превращает анизол при комнатной температуре в п-метокситетрафенилметан с 63%-ным выходом; этот же продукт был получен из анизолы и трифенилкарбинола в присутствии 72%-ной HClO_4 в нитрометане. Окситетрафенилметан был получен из $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ и фенола в нитрометане при комнатной температуре с выходом 23% (8 ч) и 68% (7 дней). Весьма интересно, что три-п-ме-

токсифенилкарбинол при нагревании с 72%-ной HClO_4 в нитрометане в течение 7 дней образует с хорошим выходом 1,1,1-три-п-метоксифенилнитроэтан [5]



Азулен и трифенилметилперхлорат в кипящей уксусной кислоте образуют смесь 1-трифенилметил- и 1,3-бис-трифенилметилазулена [7]. Аналогично реагируют и гомологи азулена.

Получение 1-трифенилметил-4,6,8-триметилазулена [7]

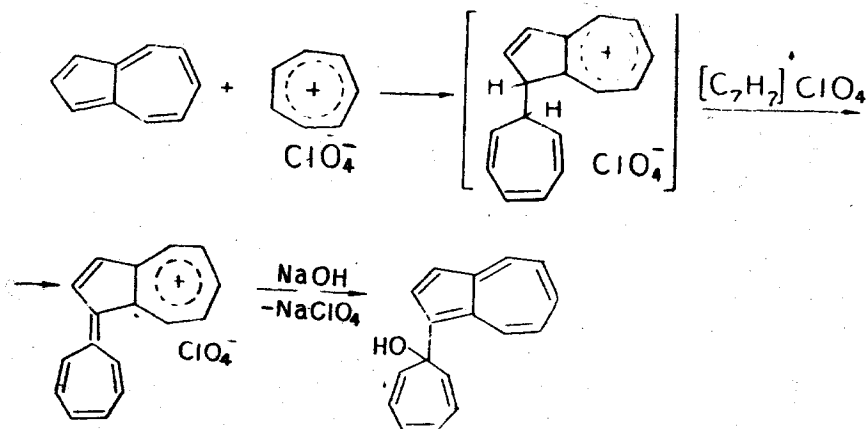
К раствору 1,7 г тритилперхлората в 20 мл абсолютного нитрометана прикапывают при перемешивании в токе азота раствор 0,85 г 4,6,8-триметилазулена в 20 мл абсолютного нитрометана. При этом тотчас исчезает фиолетовая окраска азулена. Через 2 ч желто-зеленую реакционную смесь смешивают с 20 мл абсолютного эфира. Окраска при этом становится фиолетовой. После обработки 2н. раствором карбоната натрия органический слой высушивают над безводным сульфатом натрия, удаляют растворитель в вакууме, а остаток хроматографируют на колонке с окисью алюминия (растворитель — петролейный эфир с т. кип. $60\text{--}70^\circ$). Растворитель отгоняют в вакууме, а остаток перекристаллизовывают из метанола. Получают 1,5 г почти черных кристаллов с т. пл. 79° .

Хафнер с сотрудниками [8] изучили реакцию азулена и его метильных гомологов с перхлоратом тропилия в растворе диметилформамида, протекающую по схеме (см. стр. 50).

При алкилировании незамещенного азулена в указанных условиях образуется 1,3-дициклогептатриенильное производное азулена. При попытке алкилирования бензола и анизолы аллилперхлоратом, полученным из аллилхлорида и перхлората серебра, удалось выделить лишь смолообразные продукты [9].

Хлорная кислота может быть использована для алкилирования фенола различными спиртами [10—12]. При алкилировании фенола трет.-бутиловым спиртом в 50%-ной хлорной

кислоте при 60° образуется 21% 4-трет.-бутилфенола и 28% 2,4-ди-трет.-бутилфенола [10]. С увеличением времени (24 ч) выход продукта моноалкилирования достигает 48%.

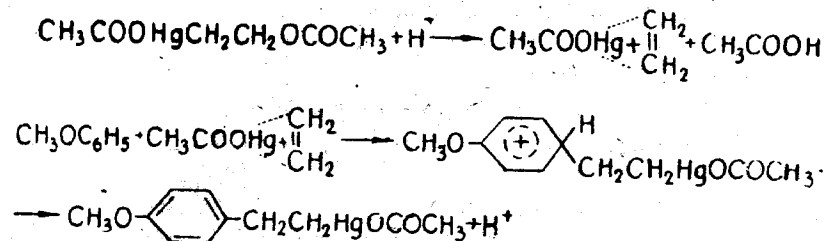


Бертон и Чизмен [5, 13] нашли, что дифенилкарбинол, фенол и 72%-ная HClO_4 дают 63% п-окситрифенилметана или 86% 2,4,6-трис-дифенилметилфенола в соответствии с используемыми молекулярными соотношениями компонентов. Подобно этому, анизол образует п-метокситрифенилметан (89%), который далее превращается в 2,4-бис-дифенилметиланизол (93%). Трехзамещенный анизол выделить не удалось. Оксиметилдиметиламин в присутствии хлорной кислоты взаимодействует с азуленом, образуя моно- и бис-диметиламинометил-производные [14].

В патентной литературе имеются указания на использование хлорной кислоты [15] и ее солей [16, 17] для алкилирования фенолов олефинами. о-Крезол реагирует с додеценом в присутствии кристаллических перхлоратов алюминия, железа или водного перхлората свинца, образуя 4-втор-додецил-о-крезол с превосходным выходом; аналогично с октеном и перхлоратом алюминия получен 4-втор-октил-о-крезол [17]. При действии на фенол стирола и хлорной кислоты в уксусной кислоте получены о- и п-фенилэтилфенолы [18].

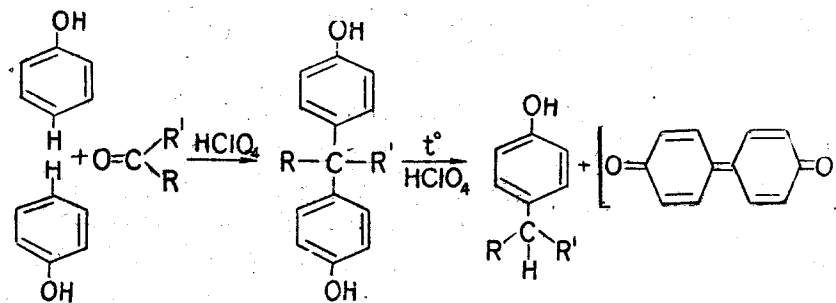
Интересным случаем алкилирования является взаимодействие ацетата β -ацетоксиэтилртути с анизолом, приводящее к образованию β -(п-анизил)-этилмеркурацетата [19]. Изучая кинетику этой реакции, авторы пришли к выводу, что первой стадией является отщепление молекулы уксусной кислоты от

ацетата β -ацетоксиэтилртути под влиянием водородных ионов с образованием промежуточного π -комплекса



В дальнейшем была изучена реакция различных aromatic соединений (фенол, анизол, нафтол, тетралин и различные алкилбензолы) с ацетатами β -ацетоксиэтилртути, β -ацетоксипропилртути и β -фенил- β -ацетоксиэтилртути [20]. Полученные кинетические данные показывают, что относительные скорости реакции взаимодействия aromatic соединений с ацетатом β -ацетоксиэтилртути такие же, как и в обычных реакциях электрофильного aromatic замещения. Это подтверждает механизм реакции, протекающей с образованием иона меркурения, который получается в присутствии хлорной кислоты [20].

Недавно Дорофеев и Кривун разработали метод алкилирования фенола кетонами с использованием небольших количеств хлорной кислоты [21, 22]. Очевидно, первой стадией реакции является конденсация двух молекул фенола с одной молекулой кетона и образование дифенилолалкана, который под действием хлорной кислоты подвергается окислительно-восстановительному диспропорционированию, распадаясь на п-втор-алкилфенол и продукт окисления фенола (вероятно, дифенохинон) по реакции



Отдельные стадии приведенной выше реакции получили подтверждение в работе по алкилированию фенола ацетоном [22]. Авторам удалось выделить промежуточный продукт (I), который при нагревании с хлорной кислотой превращается в п-изопропилфенол.

Получение п-изопропилфенола [22]

К 94 г фенола прибавляют 72 мл ацетона и 10 мл 57%-ной хлорной кислоты. Смесь кипятят 3 ч и выливают в 0,5 л воды. После промывания водой продукт отделяют, высушивают и перегоняют. При разгонке получают 51 г (75%) п-изопропилфенола с т. кип. 222—225°. После повторной перегонки получают легко кристаллизующийся продукт с т. пл. 61° (из петролейного эфира) с выходом 35 г (51%).

В реакции могут быть использованы различные алифатические и алициклические кетоны. Выход продуктов алкилирования составляет 50—80% от теоретического. Данные об условиях проведения алкилирования фенола кетонами и выходах п-втор.-алкилфенолов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Алкилирование фенола кетонами [21, 22]

Кетон	Молярное отношение кетон : фенол : 57%-ная хлорная кислота	Время реакции, ч	п-Втор.-алкилфенол	Выход, %
Ацетон	1 : 1 : 0,1	3	п-изопропилфенол	75
Метилэтилкетон	1 : 1 : 0,04	1,5	п-втор.-бутилфенол	80
Этилбутилкетон	1 : 1 : 0,04	2,5	п-втор.-гептилфенол	32
Метилгексилкетон	1 : 1 : 0,08	4	п-втор.-октилфенол	48
Метилгептилкетон	1 : 1 : 0,05	4	п-втор.-нонилфенол	31
Циклопентанон	1 : 1 : 0,1	2	п-циклопентилфенол	32
Циклогексанон	1 : 1 : 0,24	3	п-циклогексилфенол	50

Бертон с сотрудниками показали, что при действии уксусного ангидрида и хлорной кислоты на бензилфениловые эфиры протекает гладко их дебензилирование [9, 23].

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Burton, P. F. G. Praill. *Chem. and Ind.*, **1951**, 939.
2. H. Burton, D. A. Munday. *J. Chem. Soc.*, **1956**, 3933.
3. G. Cauquil, H. Barrera. *Prariangements moleculaire et Inversion de Walden. Centre Nationale de la Recherche Scientifique*, **30**, 124 (1951).
4. G. Cauquil, H. Barrera, R. Barrera. *Bull. Soc., chim France*, **1953**, 1111.
5. H. Burton, G. W. H. Cheeseman. *J. Chem. Soc.*, **1953**, 832.

6. G. Chuchani. *J. Chem. Soc.*, **1961**, 575.
7. E. C. Kirby, D. H. Reid. *Tetrahedron Letters*, **1960**, № 27, 1.
8. K. Hafner, A. Stephan, C. Bernhard. *Lieb. Ann.*, **650**, 42 (1961).
9. H. Burton, D. A. Munday. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1456.
10. C. A. Sears. *J. Org. Chem.*, **13**, 120 (1948).
11. V. Gold, T. Riley. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 4183.
12. Герм. пат., 538376 (1931); *C. A.*, **26**, 2094 (1932).
13. H. Burton, G. W. H. Cheeseman. *J. Chem. Soc.*, **1953**, 986.
14. M. Mullstadt, W. Treibs, J. Mohr. *Ber.*, **94**, 808 (1961).
15. Англ. пат., 486972 (1938); *C. A.*, **32**, 8632 (1938).
16. Герм. пат., 714008 (1941); *C. A.*, **38**, 1750 (1944).
17. Англ. пат., 484151 (1938); *C. A.*, **32**, 7479 (1938).
18. G. L. Foster. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2788.
19. K. Ichikawa, K. Fujita, H. Ouchi. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5316 (1959).
20. K. Ichikawa, K. Fujita, O. Itoh. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2632 (1962).
21. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун. Авт. свид. № 152467.
22. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун, Л. В. Черкашина. *ЖОХ*, **33**, 2970 (1963).
23. H. Burton, P. F. G. Praill. *J. Chem. Soc.*, **1951**, 522.

5. С-АЦИЛИРОВАНИЕ

Реакция ацилирования, используемая для получения разнообразных карбонильных соединений (альдегидов, кетонов, кетонокислот и т. д.), является одной из наиболее хорошо изученных и широко применяемых в промышленности и лабораторных исследованиях органических реакций.

Основным способом получения жирноароматических, гетероциклических и непредельных кетонов является, как известно, каталитическое ацилирование различных органических соединений по реакции Фриделя—Крафтса, протекающей в присутствии безводного хлористого алюминия [1], хлористого цинка [2], хлорного железа [3], фтористоводородной [4], трифторуксусной [5] и полифосфорной кислот [6], комплексных соединений трехфтористого бора [7] и ряда других кислотных катализаторов.

Однако применение в реакции ацилирования обычных катализаторов типа $AlCl_3$, $ZnCl_2$, HF и др. связано с целым рядом существенных недостатков. Достаточно отметить, что ацилирование многих органических соединений в присутствии указанных катализаторов сопряжено с некоторыми трудностями: осмоление исходных продуктов (как это имеет место при ацилировании ацидофобных гетероциклов и некоторых

непредельных соединений); реакции изомеризации и дезалкилирования (простые эфиры фенолов) и полимеризации.

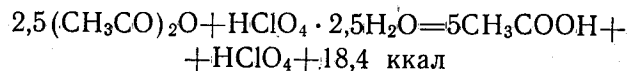
Кроме того, следует указать на значительный расход катализаторов (AlCl_3 и др.), достигающий при ацилировании ангидридами кислот 2—3 г·молей катализатора на 1 г·моль ацилируемого вещества, что существенно тормозит применение этого процесса в промышленности. Имеются также затруднения и в отделении получаемых продуктов от катализаторов. Некоторые из указанных затруднений удается преодолеть при использовании в реакции в качестве катализаторов хлорной кислоты и ее соединений.

Первые сведения о возможности применения хлорной кислоты как катализатора реакции ацилирования толуола и о-ксилола горячим уксусным ангидридом были получены Дильсом и Альдером [8] в 1927 г. Эти авторы не ставили перед собой задачу выделить образующиеся кетоны, хотя они и являлись промежуточными продуктами в синтезе пирильных солей, получаемых в процессе реакции.

В 1944 г. Берлин, изучая N-ацилирование в ряду трудноацилируемых аминов, обнаружил, что пиррол при нагревании с уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 30%-ной хлорной кислоты образует смесь 1- и 2-ацетилпирролов, и высказал предположение, что 2-ацетилпиррол (выход—33%) является продуктом термической изомеризации 1-ацетилпиррола [9].

В 1950 г. Бертон и Преил начали обстоятельные исследования каталитических свойств 72%-ной хлорной кислоты и показали принципиальную возможность проведения C-ацилирования реакционноспособных соединений ароматического ряда (м-ксилола и анизола) ангидридами карбоновых кислот в присутствии полумолярных количеств этого катализатора [10—13]. В том же году Фостер получил патент на способ каталитического ацилирования ароматических соединений в присутствии хлорной кислоты [14].

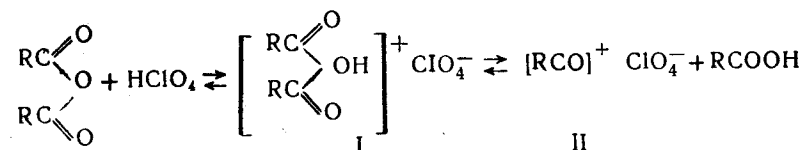
Для ацилирования обычно используют водную, чаще всего 60—72%-ную, хлорную кислоту; содержащаяся в ней вода при смешении с ангидридом кислоты быстро реагирует с сильным разогреванием по реакции [15]



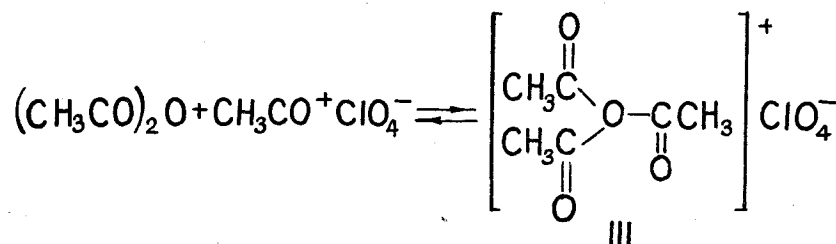
Образующуюся при этом смесь можно рассматривать как раствор безводной хлорной кислоты в органической кислоте

или в избытке ангидрида. Имеются сведения, что смеси, содержащие большой избыток хлорной кислоты, обладают взрывчатыми свойствами. Однако растворы, содержащие менее 55% HClO_4 по объему, совершенно безопасны и не обладают способностью к детонации и взрыву.

Безводная хлорная кислота взаимодействует с ангидридом кислоты, образуя, по-видимому, ион оксония (I), диссоциирующий в растворе с образованием электрофильного карбониевого иона ацилия (II) и выделением карбоновой кислоты [10].

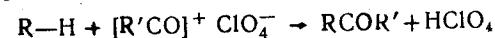


Имеется также предположение относительно существования триацетил оксония (III), получаемого из ацетилперхлората и уксусного ангидрида [19]

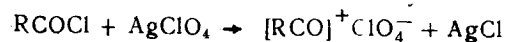


Возможность существования указанных ионов подтверждается измерением электропроводности растворов хлорной кислоты в уксусном ангидриде [16, 19], а также кинетическими исследованиями [16—18]. Измерение электропроводности ацетилперхлората в жидком сернистом ангидриде указывает на его слабую диссоциацию в этом растворителе [22].

Ацилиевые карбониевые ионы (II) являются эффективными ацилирующими агентами и поэтому используются для ацилирования реакционноспособных соединений ароматического характера [10—13, 20, 21]

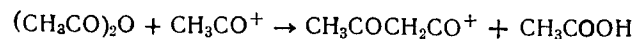


Ацилперхлораты различного строения легко получают также при взаимодействии эквимолекулярных количеств хлорангидридов кислот с перхлоратом серебра в растворе нитрометана, абсолютного эфира или ацетонитрила [11—13]



«Чистые» ацилперхлораты, получаемые этим способом, являются более эффективными ацилирующими средствами, чем ацилперхлораты, образующиеся из ангидридов кислот и хлорной кислоты [11], так как в последнем случае ацилирующий реактив состоит из смеси ионов карбония (II) и оксония (I).

Следует отметить, что при продолжительном стоянии раствора хлорной кислоты в уксусном ангидриде или при добавлении к уксусному ангидриду свежеприготовленного ацетилперхлората уже при 20° наблюдается его самоацилирование, протекающее, как полагают авторы [13], по следующему пути



Интересно отметить, что серная и ортофосфорная кислоты, используемые в каталитических количествах, на холоду не катализируют реакцию ацетилирования ароматических соединений уксусным ангидридом [21]; при нагревании же реакция протекает с образованием жирноароматических кетонов, которые получают с меньшим выходом, чем в присутствии HClO_4 [26].

С целью сопоставления каталитической активности ряда кислотных катализаторов мы изучили реакцию ацетилирования анизолу уксусным ангидридом. Все опыты проводились в одинаковых условиях при кипячении реакционной смеси в течение 30 мин. Данные о выходе 4-метоксиацетофенона приведены в табл. 2.

Аналогичные закономерности в выходах кетонов наблюдались также в случае ацетилирования м-ксилола, мезитилена и фенола [26]. Безводный хлористый алюминий и другие катализаторы реакции Фриделя—Крафтса (четырёххлористый титан, четырёххлористое и двуххлористое олово), используемые в небольших каталитических количествах, очевидно, в этой реакции малоэффективны вследствие образования прочных комплексов с ангидридами кислот (RCOOAlCl_2), не проявляющих ацилирующей способности.

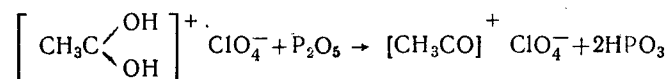
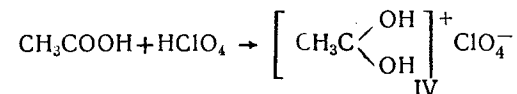
Таблица 2

Ацилирование анизолу $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ в присутствии каталитических количеств катализаторов

Катализатор	Соотношение анизол : уксусный ангидрид : катализатор, 2 · моль	Выход 4-метокси- ацетофенона, %
AlCl_3	0,1 : 0,15 : 0,01	0
TiCl_4	0,1 : 0,15 : 0,01	0
SnCl_2	0,1 : 0,15 : 0,01	30
J_2	0,1 : 0,15 : 0,01	40
HClO_4 (60%-ная)	0,1 : 0,15 : 0,01	60
H_2SO_4 (60%-ная)	0,1 : 0,15 : 0,01	15
H_2SO_4 (93%-ная)	0,1 : 0,15 : 0,01	25
H_2SO_4 (100%-ная)	0,1 : 0,15 : 0,01	35
H_3PO_4 (85%-ная)	0,1 : 0,15 : 0,01	35
H_3PO_4 (93%-ная)	0,1 : 0,15 : 0,01	35—40
$\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$	0,1 : 0,15 : 0,01	30
HJO_4	0,1 : 0,15 : 0,01	0
HNO_3 (56%-ная)	0,1 : 0,15 : 0,01	0

Полученные данные также свидетельствуют о меньшей активности образующихся, вероятно, в процессе реакции из уксусного ангидрида и минеральных кислот ацетилсульфата или ацетилфосфата по сравнению с ацетилперхлоратом. Попытки применения в качестве ацилирующих средств ацилнитратов RCONO_3 , полученных при смешении ангидридов кислот с азотным ангидридом или с безводной азотной кислотой, также дают отрицательные результаты [23].

Хлорная кислота взаимодействует при комнатной температуре с уксусной кислотой с образованием ацидного комплекса (IV), который не обладает С-ацилирующей способностью [10, 21]. Именно этим объясняются отрицательные результаты, полученные при попытке С-ацилирования ряда ароматических соединений карбоновыми кислотами в присутствии хлорной кислоты [21]. Однако при добавлении к комплексу (IV) водоотнимающих средств происходит его дегидратация и превращение в ацилиевый катион (II) по реакции [11]



II

Ввиду того что в процессе ацилирования органических соединений ацилперхлоратами элиминируется хлорная кислота, реакцию целесообразно проводить с небольшим избытком ангидрида кислоты и незначительными каталитическими количествами HClO_4 [20, 21].

Дорофеев с сотрудниками подробно исследовали реакцию ацилирования ряда реакционноспособных ароматических и гетероциклических соединений ангидридами карбоновых кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты (порядка 0,001—0,05 г·моля катализатора на 1 г·моль ацилируемого вещества) и существенно расширили область применения этого катализатора в реакции ацилирования различных органических соединений [20, 21, 24—34].

При ацилировании ароматических углеводородов чистым ацетилперхлоратом [13, 35, 36] или уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты [21, 24] получают соответствующие жирноароматические кетоны с невысоким выходом. Бензол образует лишь следы ацетофенона [13, 21, 36], но выход замещенных алкиларилкетонов значительно возрастает с увеличением количества алкильных групп в бензольном ядре [24]. Так, например, если при ацилировании толуола образуется п-метилацетофенон с выходом 5—6% [13, 21, 36], то из м-ксилола и мезитилена в тех же условиях выход кетонов достигает соответственно 22—30 [13, 26, 35] и 50% [24, 26]. Нафталин также ацетируется уксусным ангидридом, но выход α -ацетилнафталина не превышает 10—15%.

2-Метилнафталин в аналогичных условиях образует 2-метил-1-ацетилнафталин с выходом 25—30%. При ацилировании полициклических углеводородов (антрацен и фенантрен) кетоны образуются с низким выходом [26]. Данные по ацилированию ароматических углеводородов в присутствии хлорной кислоты или ангидрона приведены в табл. 3.

Как и следовало ожидать, незначительное повышение нуклеофильности ароматического ядра способствует существенному увеличению выхода кетонов. В этой связи хорошие результаты были получены при ацилировании аценафтена ангидридами кислот в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты или ангидрона, причем выход 5-замещенных ацилаценафтенон составлял 50—81% [26—28]. Интересно отметить, что при ацилировании аценафтена по этому способу получают главным образом кетоны, замещенные в положении 5, что доказывалось перегруппировкой оксимов кетонов в соответствующие 5-ациламиноаценафтенны по реакции Бекма-

Таблица 3

Ацилирование углеводородов*

Ацилируемое вещество (0,2 г·моля)	Ангидрид кислоты (0,3 г·моля)	60%-ная хлор- ная кислота, г·моля	Полученный продукт	Выход, % от теоретиче- ского	Литература
Бензол	Уксусный	0,01—0,1	Ацетофенон	Следы	[10, 13, 21]
Толуол	»	0,01—0,1	4-Метилацетофенон	5	[13, 21]
о-Ксилол	»	0,0024	3,4-Диметилацетофенон	7,8	[24]
м-Ксилол	»	0,005	2,4-Диметилацетофенон	22	[24, 26]
п-Ксилол	»	0,003	2,5-Диметилацетофенон	5	[24]
Мезитилен	»	0,005	2,4,6-Триметилацетофенон	45—49	[24, 26]
Нафталин	»	0,01—0,1	α -Ацетилнафталин	10—15	[26]
Аценафтен	»	0,005	5-Ацетилаценафтен	59	[27]
»	»	0,01**	»	82	[27]
»	Пропионовый	0,005	5-Пропионилаценафтен	68	[27]
»	н-Масляный	0,005	5-Бутирилаценафтен	54,2	[27]
»	н-Валериановый	0,005	5-н-Валерилаценафтен	58,2	[27]
»	Изовалериановый	0,005	5-Изовалерилаценафтен	32	[27]
»	Хлоруксусный	0,005	5-Хлорацетилаценафтен	15,2	[27]
»	н-Капроновый	0,005	5-Капроилаценафтен	48	[27]

* Реакционная смесь нагревалась при кипении в течение 1—2 ч.

** Катализатор $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

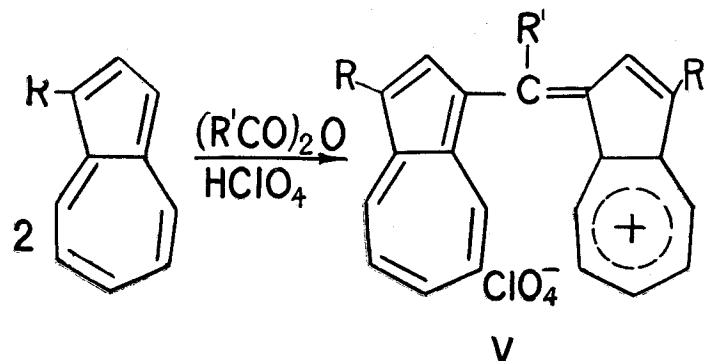
на, в то время как ацилирование в присутствии хлористого алюминия [37] или фтористого водорода [38] приводит к образованию смеси изомерных кетонов.

Получение 5-ацетилаценафтена [27]

В круглодонную колбу на 500 мл с обратным холодильником загружают 46,2 г (0,3 г. моля) аценафтена, 42,4 мл (0,45 г. моля) уксусного ангидрида и 3,3 г (0,055 г. моля) ангидрона. Реакционную смесь нагревают при кипении в течение 30 мин, после чего для разложения избытка уксусного ангидрида осторожно добавляют 100 мл воды и кипятят еще 2—3 мин. Охлажденную реакционную смесь экстрагируют 120 мл бензола. Органический слой промывают двумя порциями (по 50 мл) насыщенного раствора карбоната натрия, водой, а затем раствор высушивают безводным сульфатом натрия. Растворитель отгоняют на водяной бане, оставшуюся вязкую темную массу перегоняют в вакууме. При температуре 216—220° и давлении 20 мм рт. ст. собирают 5-ацетилаценафтен. Выход неочищенного продукта—47,5 г (81,6% от теории).

Продукт достаточно чист для большинства работ. С целью окончательной очистки кетона его перекристаллизуют из метанола и получают продукт с температурой плавления 57°.

Недавно Степанов и Юрченко [39, 40] изучили реакцию ацилирования азулена и его производных ангидридами кислот в присутствии хлорной кислоты. При этом незамещенные в семичленном ядре азулены образуют красители полиметинового ряда с алкильной группой в мезо-положении полиметиновой цепи (V). Авторам удалось выделить с небольшим выходом моно- и диацилазулены, которые, очевидно, в условиях реакции конденсируются с азуленом, образуя метиновые красители. Азулены, замещенные в положениях 4 и 8, образуют в этих же условиях только моно- и дикетоны азуленового ряда. Показано [39], что алкильные группы в положении 1 и 3 азуленового ядра также способны замещаться на ацил, образуя 1/3/-алкилазуленкетоны



Кокиль с сотрудниками обнаружили, что перхлорат серебра также является хорошим катализатором ацелирования ароматических углеводородов уксусным ангидридом [41, 42]. Так, например, при ацелировании м-ксилола в присутствии молярных количеств AgClO_4 с хорошим выходом образуется 2,4-диметилацетофенон, который в условиях реакции окисляется избытком катализатора в 2,4-диметилбензойную кислоту, выделенную из реакционной смеси с 50%-ным выходом [42]. Однако использование для ацилирования дорогостоящего и весьма чувствительного к свету перхлората серебра не имеет никаких преимуществ перед хлорной кислотой.

Дорофеенко, Дуленко и Антоненко показали, что перхлорат магния (ангидрон) [43, 44] и другие апротонные или содержащие протон производные хлорной кислоты типа неорганических и органических солей, а также аралкилперхлоратов [26] являются хорошими катализаторами реакции ацилирования реакционноспособных ароматических и гетероциклических соединений ангидридами кислот. Наибольшей каталитической активностью в ряду этих соединений обладают перхлорат магния, бензилперхлорат и трифенилметилперхлорат [26].

Данные о каталитической активности неорганических и органических перхлоратов в реакции ацелирования анизола уксусным ангидридом представлены в табл. 4.

Активность катализаторов, вероятно, зависит от строения органических оснований и легкости диссоциации хлорнокислых солей аминов или органических перхлоратов в $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$. Перхлорат магния обладает более мягким каталитическим действием, чем хлорная кислота, и поэтому его предпочтительнее использовать для ацилирования ацидофобных соединений [43, 44].

Сравнительное исследование каталитической активности перхлората магния и хлорной кислоты показало [44], что ацилирование ароматических углеводородов и простых эфиров фенолов с каталитическими количествами ангидрона при комнатной температуре практически не идет и протекает лишь при нагревании реакционной смеси до кипения [44]; эти же соединения в присутствии хлорной кислоты легко реагируют на холоду [20, 21].

Хотя механизм каталитического ацилирования органических соединений в присутствии ангидрона и других перхлоратов пока еще не выяснен, можно предположить, что ацилирующими агентами в этой реакции являются ацилперхлораты

Таблица 4

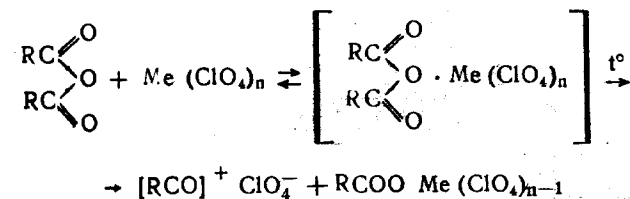
Ацилирование анизол (CH_3CO)₂O в присутствии перхлоратов*

Катализатор	Соотношение анизол: уксусный ангидрид: катализатор, г. моля	Выход 4-метокси-ацетофенона, %
NaClO_4	0,1 : 0,15 : 0,005	0
KClO_4	0,1 : 0,15 : 0,005	0
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	0,1 : 0,15 : 0,005	65
$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$	0,1 : 0,15 : 0,005	37,3
$\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$	0,1 : 0,15 : 0,005	56
$\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$	0,1 : 0,15 : 0,005	37
Перхлорат анилина	0,1 : 0,15 : 0,005	21
Перхлорат N-этиланилина	0,1 : 0,15 : 0,005	51
Перхлорат диметиланилина	0,1 : 0,15 : 0,005	55
Перхлорат дифениламина	0,1 : 0,15 : 0,005	46,3
Перхлорат пиридина	0,1 : 0,15 : 0,005	25
Перхлорат хинолина	0,1 : 0,15 : 0,005	7
Перхлорат акридина	0,1 : 0,15 : 0,005	33
Перхлорат пиперидина	0,1 : 0,15 : 0,005	63
Перхлорат формамида	0,1 : 0,15 : 0,005	50
Перхлорат ацетамида	0,1 : 0,15 : 0,005	51
Перхлорат бензамида	0,1 : 0,15 : 0,005	61
Бензилперхлорат	0,1 : 0,15 : 0,005	63
Трифенилметилперхлорат	0,1 : 0,15 : 0,005	52
Перхлорат 2, 4, 6-триметилпиридина	0,1 : 0,15 : 0,005	48

* Все опыты проводились при кипячении реакционной смеси в течение 30 мин.

(II), т. е. этот процесс протекает в принципе аналогично реакции, катализируемой хлорной кислотой. Действительно, при добавлении к смеси ацилируемого вещества и уксусного ангидрида каталитических количеств хлористого ацетила и перхлоратов натрия, магния или серебра вследствие образования ацетилперхлората реакция может протекать уже при комнатной температуре, а выход кетонов в этом случае такой же, как и при проведении реакции в присутствии ангидрона, но без добавления хлорангидрида кислоты [44].

Предполагаемый механизм реакции ацилирования органических соединений в присутствии солей хлорной кислоты основывается на диссоциации промежуточного комплекса (V) в среде полярного растворителя (ангидрида) с образованием ацилперхлората по схеме [44]



Подробные исследования реакции ацетилирования анизол уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты позволили разработать удобный препаративный способ получения п-метоксиацетофенона с выходом 60—72% [10, 11, 21]. Применение в этом случае чистого ацетилперхлората не имеет никаких преимуществ перед вышеописанным способом [11].

Получение п-метоксиацетофенона [21, 28]

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 54 г (0,5 г. моля) анизол и 76,5 мл (0,75 г. моля) уксусного ангидрида. К полученному раствору медленно по каплям при перемешивании прибавляют 2,5 г 60%-ной хлорной кислоты. Добавление хлорной кислоты вызывает разогревание реакционной смеси до 60—65° и окрашивание раствора в оранжево-коричневый цвет. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин, а затем выливают в 500 мл ледяной воды. При этом выделяется маслообразный продукт и немного кристаллического вещества темно-оранжевого цвета, которое отделяется фильтрованием. Маслообразный продукт реакции экстрагируют бензолом. Бензольную вытяжку промывают разбавленным раствором едкого натра, водой и сушат над обезвоженным сульфатом натрия. Бензольный раствор фильтруют, помещают в колбу Вюрца и перегоняют. При разгонке получают 45,5 г (60%) п-метоксиацетофенона с т. кип. 254—258°. При охлаждении продукт затвердевает в кристаллическую массу с т. пл. 35—37°.

Ацетилирование анизол и фенола в присутствии каталитических количеств ангидрона протекает с таким же выходом, как и с хлорной кислотой (60—66%), но при этом образуются более чистые кетоны [43—45].

При ацилировании анизол и фенола ангидридами карбоновых кислот (пропионовой, н- и изомасляной, н- и изовалериановой и капроновой) в присутствии небольших количеств хлорной кислоты были получены соответствующие п-алкоксифенилалкилкетоны с высоким выходом (70—90%) [46].

Результаты ацилирования эфиров фенолов приведены в табл. 5.

Дорофеенко и Дуленко показали, что ароматические угле-

Ацилирование простых эфиров фенолов

Ацилируемое вещество (0,1 г. моля)	Ангидрид кислоты (0,15 г. моля)	Хлорная кислота (0,002 г. моля)	Полученный продукт	Выход, %	Литература
Анизол	Уксусный	0,003	4-Метоксинацетофенон	60	[21, 44]
»	Пропионовый	0,003	4-Метоксипропиофенон	67	[46]
»	н-Масляный	0,003	4-Метоксибутирофенон	70	[46]
»	н-Валериановый	0,003	4-Метоксивалерофенон	85	[46]
»	Изовалериановый	0,003	4-Метоксизовалерофенон	73,5	[46]
Фенетол	Уксусный	0,002*	4-Этоксинацетофенон	60	[24, 44]
»	Пропионовый	0,002**	4-Этоксипропиофенон	60	[46]
»	н-Масляный	0,003	4-Этоксибутирофенон	73	[46]
»	н-Валериановый	0,003	4-Этоксивалерофенон	85	[46]
»	Изовалериановый	0,003	4-Этоксизовалерофенон	90	[46]
Изопропиловый эфир фенола	Уксусный	0,002	4-Изопропоксинацетофенон	26	[24]
Бутиловый эфир фенола	»	0,001	4-Бутоксинацетофенон	60	[24]
Вератрол	»	0,002	3,4-Диметоксинацетофенон	61—75*	[24]
Диметиловый эфир резорцина	»	0,002	2,4-Диметоксинацетофенон	40—45	[24]
Диметиловый эфир гидрохинона	»	0,002	2,5-Диметоксинацетофенон	23	[24]
То же	Пропионовый	0,002	2,5-Диметоксипропиофенон	17,5	[47]
Метилendioксбензол	Уксусный	0,002	3,4-Метилendioксинацетофенон	63	[24]
Метиловый эфир 2-нафтола	»	0,002	2-Метокси-1-ацетонафтон	75	[21]

* Катализатор $Mg(ClO_4)_2$.

водороды (м-ксилол, мезитилен), эфиры фенолов (анизол и фенетол) и некоторые гетероциклические соединения (тиофен) могут успешно ацилироваться хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии незначительных количеств хлорной кислоты или ангидрона [25, 29, 32].

Однако при ацилировании хлорангидридами алифатических кислот (от уксусной до капроновой) выход соответствующих кетонов, как правило, несколько ниже, чем при использовании ангидридов кислот, и составляет 20—55%. Положительные результаты были получены также при применении других ацилирующих средств: смешанных ангидридов и бор-ангидридов кислот [26].

Для получения высших гомологов кетонов в ряду ароматических углеводородов, эфиров фенолов и гетероциклических соединений весьма удобным и простым оказался способ ацилирования алифатическими кислотами (пропионовая, масляная, валериановая, капроновая) с добавлением полумолярных количеств хлористого тионила. Образующийся в процессе реакции ангидрид кислоты без выделения и дополнительной очистки используется для ацилирования органических соединений [27, 28, 31, 46].

п-Этоксивалерофенон [46]

В колбу с обратным холодильником, снабженную хлоркальциевой трубкой, помещают 30,6 г (0,3 г. моля) валериановой кислоты, 19,3 г (0,15 г. моля) хлористого тионила и смесь нагревают в течение 1—2 ч до прекращения выделения хлористого водорода. Далее, к полученной смеси прибавляют 12,2 г (0,1 г. моля) фенетол и 10 капель 60%-ной хлорной кислоты, после чего кипятят полученный раствор еще в течение часа. Реакционный раствор выливают в 100 мл воды, а органический слой отделяют и подвергают обычной обработке. После отгонки растворителя и перегонки кетона в вакууме получают 17,5 г (85%) п-этоксивалерофенона с т. кип. 205—210° (50 мм) и т. пл. 31°.

Проведенные исследования реакции бензоилирования ряда ароматических углеводородов и эфиров фенола хлористым бензойдом в присутствии небольших количеств хлорной кислоты или ангидрона позволили разработать удобный препаративный способ синтеза п-алкил (алкокси)-замещенных бензофенонов [32, 34]. Этим способом при нагревании компонентов были получены: п-метилбензофенон, п-изопропилбензофенон, 3, 4-, 2, 5- и 2,4-диметилбензофенон, 2, 4, 6-триметилбензофенон, п-метоксибензофенон, п-этоксibenзофенон и другие диарилкетоны (табл. 6).

Таблица 6

Бензоилирование ароматических соединений

Ацилируемое вещество (0,1 г. моля)	Ацилирующий агент (0,15 г. моля)	Хлорная кислота, г. моля	Полученный продукт	Выход, % от теоретического	Литература
Толуол	Хлористый бензоил	0,005	4-Метилбензофенон	27	[32]
Кумол	То же	0,005	4-Изопропилбензофенон	32	[32]
о-Ксилол	»	0,005	3,4-Диметилбензофенон	45	[32]
м-Ксилол	»	0,005	2,4-Диметилбензофенон	63	[32]
п-Ксилол	»	0,005	2,5-Диметилбензофенон	34	[32]
Мезитилен	»	0,005	2, 4, 6-Триметилбензофенон	80	[32]
Аценафтен	»	0,005	5-Бензоилаценафтен	28	[27]
Анизол	»	0,005	4-Метоксибензофенон	90	[32]
»	Бензойный ангидрид	0,005	То же	45	[47]
Фенетол	Хлористый бензоил	0,005	4-Этоксibenзофенон	90	[32]

Получение п-метоксибензофенона [32]

В круглодонную колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 54 г (0,5 г. моля) анизол, 87 мл (0,75 г. моля) хлористого бензоила и 4,4 г (0,025 г. моля) хлорной кислоты, после чего реакционную смесь нагревают до кипения в течение 3 ч, а затем переносят в колбу Кляйзена и перегоняют в вакууме при 11 мм рт. ст. После отгона непрореагировавшего анизол (2,5 г) и небольшого количества бензойной кислоты (при 150—180°) собирают п-метоксибензофенон при 190—195°. Выход составляет 95 г (90%). Сырой продукт затвердевает при охлаждении в кристаллическую массу с т. пл. 55—56° и пригоден для большинства работ. После перекристаллизации из безводной уксусной кислоты он плавится при 60—61°.

Хорошие результаты были получены также при бензоилировании анизол и тиофена бензойным ангидридом в присутствии каталитических количеств хлорной кислоты [47].

Бертон и Прейл [12] изучили реакцию бензоилирования анизол хлорангидридами ароматических кислот (бензойной, 2, 4, 6-триметилбензойной, п-нитробензойной и анисовой) в присутствии эквимолекулярных количеств перхлората серебра в растворе нитрометана и получили п-метоксибензофенон и его производные с выходом 50—84%. Бензоилирование анизол бензойным ангидридом в растворе нитрометана протекает с более низким выходом (27%) [12].

При ацилировании толуола и анизол перхлоратами арал-

килкарбоновых кислот типа $[C_6H_5(CH_2)_n CO]^+ ClO_4^-$ ($n=1-4$), полученными из $C_6H_5(CH_2)_n COCl$ и $AgClO_4$ в нитрометановом растворе, с хорошим выходом были синтезированы кетоны общей формулы $C_6H_5(CH_2)_n COC_6H_4R$ [48]. Бертон и Манди, проводя ацелирование аллилфенилового эфира, получили п-аллилоксиацетофенон с выходом 32% [49].

Кун и Дакснер [50], применив способ Бертона и Прейла для ацилирования эфиров простых фенолов (анизол, вератрол, диметилловые эфиры пирокатехина и резорцина) ангидридами уксусной, пропионовой и н-масляной кислот в растворе той же кислоты с полумолярными количествами $HClO_4$, получили с хорошим выходом (20—70%) алкоксиацетофеноны.

Матур с сотрудниками исследовали ацелирование простых эфиров одно- и многоатомных фенолов сложным ацилирующим агентом, состоящим из молярных количеств хлористого ацетила, уксусного ангидрида и перхлората натрия, в растворе ледяной уксусной кислоты и получили соответствующие алкоксизамещенные кетоны с выходом 30—50% [51]. Однако эти же и другие аналогичные кетоны получаются с более высоким выходом (40—65%) при ацилировании эфиров фенолов уксусным ангидридом в присутствии каталитических количеств 60%-ной хлорной кислоты [24].

Ацилирование анизол и ксилолов тозилперхлоратом (из $p-CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и $AgClO_4$ в нитрометане (привело к образованию замещенных п-толилфенилсульфонов [52]. При ацилировании фенолов с хорошим выходом получают О-ацильные производные, однако ароматические оксикетоны выделить не удалось [10, 21], очевидно, вследствие того, что перегруппировка Фриса в присутствии хлорной кислоты или перхлоратов не протекает.

Предпринятые нами попытки ацилирования резорцина ацетонитрилом в присутствии небольших количеств хлорной кислоты или ангидрона по реакции Губена—Геша успеха не имели. Однако при использовании эквимолекулярных количеств этих же катализаторов может быть выделен резацетофенон, хотя и с более низким выходом (30—38%), чем в случае проведения реакции в присутствии хлористого цинка. Возможно, что в присутствии $HClO_4$ реакция ацилирования сопровождается конденсацией резацетофенона с резорцином, приводящей к образованию бензпирилиевых солей.

Ароматические амины в аналогичных условиях подвергаются N-ацилированию [9], а из диметиланилина при ацели-

ровании в присутствии ангидрона с невысоким выходом (8—10%) удалось выделить п-диметиламиноацетофенон [44].

Хорошие результаты были получены при ацилировании указанным способом различных гетероциклических соединений [20, 21, 29, 31, 33, 43, 45, 47]. Как известно, ацидофобные гетероциклические соединения (фуран, пиррол, индол и их производные) при ацилировании ангидридами кислот в присутствии $AlCl_3$ и других аналогичных катализаторов сильно осмоляются и образуют кетоны лишь с незначительным выходом [1]. Ацилирование гетероциклов в присутствии следов хлорной кислоты протекает очень легко и с высоким выходом гетероциклических кетонов. Перхлорат магния (ангидрон) является более удобным катализатором ацилирования гетероциклических соединений, чем хлорная кислота, так как он не разрушает гетероциклических соединений, и поэтому количество продуктов осмоления и побочных веществ совсем невелико.

Фуран легко ацилируется в присутствии следов хлорной кислоты или ангидрона, образуя 2-ацетилфуран и другие фурил- α -алкилкетоны с выходом 68—75% [21, 33, 44, 28, 47].

Получение 2-ацетилфурана [28]

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 68 г (1 г. моля) фурана, 117 мл (1,2 г. моля) уксусного ангидрида и 2,23 г (0,01 г. моля) ангидрона, который вскоре растворяется в реакционной смеси. Колба погружается на 40 мин в водяную баню с температурой воды 45—50° (при этом реакционная смесь находится в состоянии слабого кипения), затем баня убирается и реакционная смесь нагревается при сильном кипении в течение 5 мин.

Продукт реакции, окрашенный в темно-фиолетовый цвет, выливают в 500 мл холодной воды, тщательно перемешивают и через 10—15 мин органический слой отделяют от водного. Водный раствор нейтрализуют карбонатом натрия, выделившийся продукт дважды экстрагируют бензолом (каждый раз по 50 мл). Бензольные вытяжки и органический слой соединяют, промывают 5%-ным раствором соды, водой и в течение 30 мин сушат над обезвоженным сульфатом натрия. Высушенный от следов воды раствор 2-ацетилфурана в бензоле декантируют с осадка в колбу Вюрца, из которой отгоняют бензол, а затем продукт, кипящий при температуре 170—175°. Выход 2-ацетилфурана—82,5 г (75% от теоретического). При охлаждении в ледяной воде 2-ацетилфуран затвердевает в кристаллическую массу с температурой плавления 28—29°.

Ацилирование сивьяна ангидридами уксусной и пропионовой кислот или алифатическими кислотами в присутствии хлористого тионила гладко протекает с каталитическими количествами 60%-ной хлорной кислоты или ангидрона [53].

Выход 2-метил-5-алкилфурилкетонов, получаемых по этому способу, составляет 50—65%. С целью получения труднодоступного 3-ацетилфурана изучалось ацилирование аддукта фурана с малиновым ангидридом, в котором блокированы α -положения фуранового ядра. Однако получить этим путем 3-ацетилфуран не удалось вследствие расщепления аддукта на исходные вещества в растворе ацилирующего реагента [53].

Назарова, Бабаев и Наталья [54] показали, что при ацилировании 2-галоидфуранов по способу [21] с высокими выходами (85—90%) образуются 2-галоид-5-ацетилфураны. Фурил-2-акриловая кислота легко ацилируется в присутствии хлорной кислоты, образуя 5-ацетил(пропионил)-фурил-2-акриловую кислоту.

Предпринятые нами попытки введения второй ацильной группы в фурановое или тиофеновое ядро не привели к положительным результатам даже при проведении реакции ацилирования гетероциклических кетонов в весьма жестких условиях. Вследствие дезактиваций фуранового ядра карбоксильной группой также оказалось невозможным провести ацетилирование пироксизовой кислоты.

Ацилирование тиофена ангидридами кислот протекает с таким же высоким выходом (92—95%), как и в присутствии хлорного олова [55], однако методика получения кетонов с применением хлорной кислоты более проста и удобна [21, 33, 44, 47, 53]. Тиофен также хорошо ацилируется хлорангидридами алифатических кислот в присутствии ангидрона, образуя тиенил- α -алкилкетоны с выходом 55—65% [32].

Получение 2-ацетотиенона

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, соединенную с обратным холодильником, помещают 42 г (0,5 г. моля) тиофена, 61,2 г (57 мл, 0,6 г. моля) уксусного ангидрида и 2,23 г (0,01 г. моля) ангидрона. По мере растворения ангидрона реакционная смесь окрашивается в фиолетовый цвет, изменяющийся при нагревании до зеленого. Нагревание раствора проводят на кипящей водяной бане в течение 25—30 мин, после чего реакционную смесь выливают в холодную воду (300 мл); после гидролиза непрореагировавшего уксусного ангидрида отделяют органический продукт, выделившийся в виде маслянистой жидкости, а водный слой дважды экстрагируют бензолом. Полученный продукт, соединенный с бензольным экстрактом, промывают раствором бикарбоната натрия, водой и высушивают безводным сульфатом натрия. Бензольный раствор сливают с осадка в перегонную колбу, растворитель отгоняют, а 2-ацетотиенон перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 209—213°. Выход кетона составляет 57—60 г (90—95% от теоретического).

Дорофеев, Кучеренко и Прокофьева показали [31], что при ацилировании пиррола ангидридами карбоновых кислот

(от уксусной до капроновой) в присутствии незначительных количеств HClO_4 или $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ образуются 2-алкилпиррилкиетоны с выходом 35—55%. Даже при ацилировании пиррола на холоду образуются главным образом 2-ацилпирролы, которые легко выделяются сразу же после нейтрализации реакционной смеси; наличие же существенных количеств 1-ацилпирролов в большинстве опытов не было обнаружено. Эти результаты свидетельствуют об ошибочности вывода о первоначальном протекании N-ацилирования пиррола, сделанного Берлиным [9].

Получение 2-ацетилпиррола [31]

К 6,7 г пиррола прибавляют 15,3 г (0,15 г. моля) уксусного ангидрида и 2,2 г (0,01 г. моля) ангидрона. Реакционная смесь при добавлении катализатора темнеет и сильно разогревается. Смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 1 ч, выливают в воду, нейтрализуют, экстрагируют эфиром и после обычной обработки перегоняют. При разгонке получают 2-ацетилпиррол с т. кип. 218—220°, сразу же затвердевающий в кристаллическую массу с т. пл. 89—90°. После перекристаллизации из воды продукт получен в виде бесцветных игол с т. пл. 90°. Выход чистого 2-ацетилпиррола—5,25 г (48% от теоретического).

Аналогичным образом при ацилировании и пропионилировании производных пиррола (1-метилпиррол, 1-фенилпиррол и 2,4-диметилпиррол) с высоким выходом (50—72%) были получены замещенные 2-ацилпирролы [31]. Индол также легко ацетируется в присутствии хлорной кислоты [21] или ангидрона [43], образуя 3-ацетилиндол с выходом 32—50% и немного 1-ацетилиндола.

Результаты ацилирования гетероциклических соединений ангидридами кислот в присутствии хлорной кислоты и ангидрона представлены в табл. 7.

Таблица 7
Ацилирование гетероциклических соединений

Ацилируемое вещество (0,1 г. моля)	Ангидрид кислоты (0,15 г. моля)	Хлорная кислота, г. моля	Полученный продукт	Выход, % от теоретического	Литература
1	2	3	4	5	6
Фуран	Уксусный	0,0001	2-Ацетилфуран	70	[21, 28]
»	»	0,001*	»	75	[28, 44]
»	Пропионовый	0,0001	2-Пропионилфуран	65	[47]
Сильван	Уксусный	0,001	2-Метил-5-ацетилфуран	48—50	[53]

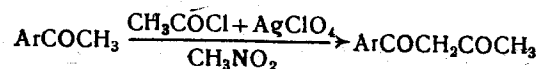
Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6
Сильван	Пропионовый	0,002*	2-Метил-5-пропионил-фуран	40—60	[53]
»	н-Масляный	0,002*	2-Метил-5-н-бутироил-фуран	66	[53]
»	Изомасляный	0,002	2-Метил-5-изобутироил-фуран	55	[53]
»	Изовалериановый	0,002	2-Метил-5-изовалероил-фуран	64	[53]
»	н-Капроновый	0,002	2-Метил-5-н-капроил-фуран	56	[53]
2-Хлорфуран	Уксусный	0,0001	2-Хлор-5-ацетилфуран	87	[54]
2-Бромфуран	»	0,0001	2-Бром-5-ацетилфуран	85	[54]
2-Иодфуран	»	0,0001	2-Иод-5-ацетилфуран	90	[54]
Фурил-2-акриловая кислота	»	0,004	5-Ацетилфурил-2-акриловая кислота	50	[53]
То же	Пропионовый	0,004	5-Пропионилфурил-2-акриловая кислота	18	[53]
Тиофен	Уксусный	0,002	2-Ацетилтиофен	90—95	[21]
»	Пропионовый	0,002	2-Пропионилтиофен	65—70	[44, 53]
»	н-Масляный	0,002*	2-н-Бутиротииенон	45—65	[29, 53]
»	То же	0,002*	»	71	[53]
»	Изомасляный	0,002*	2-Изобутиротииенон	40	[53]
»	Изовалериановый	0,002*	2-Изовалеротииенон	30	[53]
Пиррол	Бензойный	0,01*	2-Бензоилтиофен	51	[47]
»	Уксусный	0,01*	2-Ацетилпиррол	46—50	[31]
»	Пропионовый	0,01*	2-Пропионилпиррол	55	[31]
»	н-Масляный	0,01*	2-н-Бутироилпиррол	51	[31]
»	н-Валериановый	0,01*	2-н-Валероилпиррол	35	[31]
»	Изовалериановый	0,01*	2-Изовалероилпиррол	35	[31]
»	н-Капроновый	0,01*	2-н-Капроилпиррол	32	[31]
1-Метилпиррол	Уксусный	0,01*	1-Метил-2-ацетилпиррол	40	[31]
»	Пропионовый	0,01*	1-Метил-2-пропионилпиррол	50	[31]

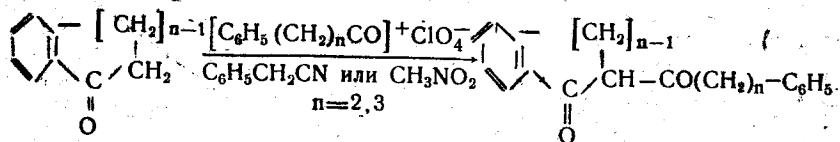
1	2	3	4	5	6
1-Фенил-пиррол	Уксусный	0,01*	1-Фенил-2-ацетилпиррол	77	[31]
То же	Пропионовый	0,01*	1-Фенил-2-пропионил-пиррол	56	[31]
2,4-Диметилпиррол	Уксусный	0,01*	2,4-Диметил-5-ацетилпиррол	48	[31]
То же	Пропионовый	0,01*	2,4-Диметил-5-пропионилпиррол	72	[31]
Индол	Уксусный	0,002	3-Ацетилиндол	30—50	[21, 43]

* Катализатор $Mg(ClO_4)_2$.

Согласно данным Бертона и Прейла [13], жирноароматические кетоны (ацетофенон и метилацетофенон) ацетируются ацетилперхлоратом по метильной группе, образуя соответствующие β -дикетоны с выходом до 20%



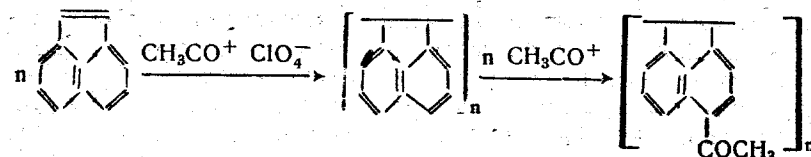
Бертон и Манди [56], распространив эту реакцию на циклические кетоны (циклопентанон, циклогексанон, инданон-1 и тетралон-1) и проведя ацилирование ацетилперхлоратом и фенилалканоилперхлоратами, получили циклические β -дикетоны с невысоким выходом



Недавно показана принципиальная возможность получения α, β -непредельных кетонов по реакции ацилирования олефинов (реакция И. Л. Кондакова) ангидридами кислот в присутствии хлорной кислоты и ее соединений. Ацилирование циклогексена уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты [57] или хлористым ацетилом с перхлоратом серебра в нитрометане [35, 57] приводит к образованию 2-ацетилциклогексена-1 с выходом 32 и 42% соответственно. Гексен-1 и триизобутилен также ацилируются уксусным ангидридом с каталитическими количествами хлорной кислоты, образуя не-

предельные кетоны с выходом, не превышающим 15--20% [26]. При ацилировании винилароматических соединений (стирол и винилтолуол) в аналогичных условиях были получены непредельные кетоны (выход—15—20%), но отмечалось образование значительного количества полимерных соединений [26, 30].

При ацетилировании аценафтилена и индена происходит их быстрая полимеризация [30]. Наряду с полимеризацией наблюдается ацилирование полимера. В случае аценафтилена более вероятным следует считать первоначальную полимеризацию мономера и последующее ацетилирование полиаценафтилена в положение 5 аценафтового ядра



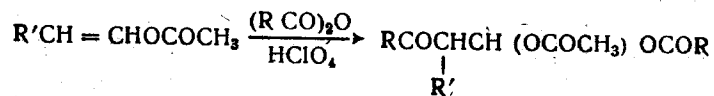
Очевидно, полимеризация непредельных соединений, как недавно показано Плешем и сотрудниками [59], инициируется ацетилперхлоратом и протекает по обычному механизму катионной полимеризации. В связи с легкостью полимеризации аценафтилена в условиях ацетилирования были предприняты попытки получить сополимеры аценафтилена с некоторыми мономерами (стирол, винилтолуол, инден), которые привели к положительным результатам [30].

Хлорная кислота оказалась также эффективным катализатором ацилирования некоторых высокомолекулярных соединений, содержащих реакционноспособные звенья в полимерной цепи [30, 58]. С помощью этого метода было проведено, в частности, С-ацилирование полиаценафтилена и его сополимера со стиролом [58].

Изучение химических и физико-химических свойств (диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость и др.) позволило высказать предположение о том, что ацетилированные полимеры обладают сетчатой структурой [58]. Образование такой структуры может происходить в результате реакции ацетильных групп полимера по типу кротоновой конденсации как внутри цепей макромолекул, так и между цепями.

Вагнер и Каль [60] изучили реакцию присоединения ангидридов карбоновых кислот к винилацетату в присутствии ката-

литических количеств хлорной кислоты или перхлората серебра, приводящую к образованию ацилалей β-кетоальдегидов (выход—10—60%), широко используемых в органическом синтезе для получения гетероциклических соединений [61].



где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇; R'=H, CH₃

Из других случаев использования хлорной кислоты в реакции ацилирования следует упомянуть о циклизации бензоилбензойной кислоты в антрахинон, протекающей при кипячении компонентов в растворе уксусной кислоты [62].

Хотя хлорная кислота и ее соединения используются как катализаторы ацилирования органических соединений лишь сравнительно недавно, из приведенных выше данных видно, что они обладают специфической каталитической активностью, отличаясь в ряде случаев от обычных катализаторов реакции Фриделя—Крафтса, и, очевидно, имеют широкие перспективы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Томас. Безводный хлористый алюминий и его применение в органической химии. М., ИЛ, 1949, стр. 209.
2. И. Л. Кондаков. ЖРФХО, 24, 309 (1892); 26, 5, 229 (1894); Ber., 27, 942 (1894).
3. M. Nencki. Ber., 30, 1766 (1897).
4. M. Hudlicky. Chem. Listy, 53, 260 (1959); J. H. Simons. Ind. Eng. Chem., 32, 178 (1940).
5. М. Гудлицкий. Химия органических соединений фтора. М., ГИХЛ, 1961, стр. 184, 210.
6. P. D. Gardner. J. Am. Chem. Soc., 76, 4550 (1954); K. Kvita, I. Keiha. Chem. listy, 53, 164 (1959).
7. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. М., Изд. АН СССР, 1956, стр. 308.
8. O. Diels, K. Alder. Ber., 60, 716 (1927).
9. А. А. Берлин. ЖОХ, 14, 438 (1944).
10. H. Burton, P. F. G. Praill. J. Chem. Soc., 1950, 1203.
11. H. Burton, P. F. G. Praill. J. Chem. Soc., 1950, 2934.
12. H. Burton, P. F. G. Praill. J. Chem. Soc., 1951, 529.
13. H. Burton, P. F. G. Praill. J. Chem. Soc., 1953, 827.
14. R. E. Foster. Par. США, 2496786 (1950), С. А. 44, 4930b (1950).
15. E. Cahane. Compt. rend., 227, 841 (1948).
16. H. A. E. Mackenzie, E. R. S. Winter. Trans. Faraday Soc., 44, 159, 171, 243 (1948).

17. E. P. Painter. J. Am. Chem. Soc., 75, 1137 (1953).
18. D. P. H. Satchell. J. Chem. Soc., 1960, 1752.
19. М. Усанович, К. Яцинский. ЖОХ, 11, 957 (1941).
20. Г. Н. Дорофеев. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 354 (1960).
21. Г. Н. Дорофеев. ЖОХ, 31, 994 (1961).
22. F. Seel, H. Bauer. Z. Naturf., 2b, 397 (1947).
23. H. Burton, P. F. G. Praill. J. Chem. Soc., 1955, 729.
24. Г. Н. Дорофеев, Л. В. Полищук. ЖОХ, 32, 364 (1962).
25. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко. ЖОХ, 31, 345 (1961).
26. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, Л. В. Полищук, Б. А. Розенберг, Н. В. Джигирей. Тезисы докладов VII Украинской республиканской конференции по органической химии. Харьков, 1961, стр. 114.
27. Б. А. Розенберг, Р. Д. Боднарчук, Г. Н. Дорофеев, Е. П. Бабин. ЖОХ, 33, 1489 (1963).
28. Г. Н. Дорофеев и соавт. Методы получения химических реактивов и препаратов. ИРЕА, вып. 2, стр. 37, 39, 40, 73, 75. М., 1961.
29. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, В. В. Баева. ЖОХ, 32, 3052 (1962).
30. Б. А. Розенберг, Н. В. Джигирей, Г. Н. Дорофеев, Е. П. Бабин. ЖОХ, 32, 3417 (1962).
31. Г. Н. Дорофеев, А. П. Кучеренко, Н. В. Прокофьева. ЖОХ, 33, 586 (1963).
32. Г. Н. Дорофеев, Л. В. Дуленко, В. И. Дуленко. Укр. хим. ж., 19, 314 (1963).
33. Г. Н. Дорофеев. Авт. свид. № 138611.
34. Г. Н. Дорофеев, Л. В. Дуленко. Авт. свид. № 148394.
35. G. Cauquil, H. Baggea, R. Baggea. Bull. Soc. Chim. France, 1953, 1111.
36. H. Burton, P. F. G. Praill. Chem. and Ind., 1951, 939.
37. L. F. Fieser, E. B. Hersberg. J. Am. Chem. Soc., 61, 1272 (1939).
38. L. F. Fieser, E. B. Hersberg. J. Am. Chem. Soc., 49 (1940).
39. Ф. Н. Степанов, А. Г. Юрченко. Тезисы докладов III Украинской республиканской конференции по органической химии. Львов, 1963, стр. 44.
40. Ф. Н. Степанов, А. Г. Юрченко. ЖОХ, 34, 901 (1964).
41. G. Cauquil, H. Baggea, R. Baggea. Bull. Soc. Chim. France, 1951, 791.
42. G. Cauquil, H. Baggea, R. Baggea. Compt. rend., 233, 1117 (1951).
43. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 120 (1962).
44. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, Л. М. Антоненко. ЖОХ, 32, 3047 (1962).
45. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко. Авт. свид. № 140054.
46. Г. Н. Дорофеев, В. И. Карбан. Методы получения химических реактивов и препаратов, сб. 6, 85, 87, М., 1962.
47. Г. Н. Дорофеев, Г. А. Корольченко. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 5, 932 (1962).
48. H. Burton, J. Roy. Inst. Chem., 78, May, 242 (1954); РЖХим., 1955, 21081.
49. H. Burton, D. A. Munday. J. Chem. Soc., 1954, 1456.

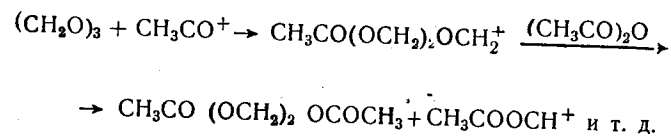
50. Н. Kuhn, R. Daxner. Monach., 83, 689 (1952).
51. К. В. Mathur, J. N. Sharma, K. Venkataraman, H. G. Krishnamurty. J. Am. Chem. Soc., 79, 3582 (1957).
52. Н. Burton, P. F. G. Praill. J. Chem. Soc., 1955, 887.
53. Г. Н. Дорофеев, В. И. Карбан, Л. В. Дуленко, В. Н. Новиков. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 7, 432 (1964).
54. З. Н. Назарова, Ю. А. Бабаев, Т. Н. Натальина. ЖОХ, 33, 1431 (1963).
55. Г. Стадников, Я. Гольдфарб. Ber., 61, 2341 (1928).
56. Н. Burton, D. A. Munday. J. Chem. Soc., 1957, 1718.
57. Н. Burton, P. F. G. Praill. Chem. and Ind., 1954, 75.
58. Г. Н. Дорофеев, Е. П. Бабин, Б. А. Розенберг, О. А. Осипов, О. Е. Каширенинов. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 5, 804 (1962).
59. P. H. Plesch и сотр. Proc. Chem. Soc., 1958, 117.
60. A. Wagner, U. Kall. Angew. Chem., 71, 183 (1959).
61. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев. Усп. хим., 30, 31 (1961).
62. Н. Burton, D. A. Munday. J. Chem. Soc., 1957, 1727.

Глава IV

АЦИЛИРОВАНИЕ И АЛКИЛИРОВАНИЕ ПО ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЕ

Хлорную кислоту и ее соли широко применяют для каталитического ацилирования спиртов, фенолов и других гидроксилсодержащих соединений, а также для аналитического определения гидроксильной группы [1]. Ацилирование спиртов [2] и фенолов [3, 4] проводят ангидридами кислот в присутствии следов хлорной кислоты или ангидрона [3—5]. Этим путем удается ацилировать даже такие чувствительные к минеральным кислотам соединения, как арилнитроспирты [6] и третичные спирты [7]. При ацилировании фенола [4], гваякола [8], резорцина [4], гидрохинона [3] и нафтолов [9] образуются арилацетаты с высоким выходом. Данные о механизме и кинетике О-ацилирования фенолов приводятся в статье Сатчелла [9].

Томичкой описано каталитическое разложение 1,3,5-триоксана в уксусном ангидриде [10, 11], при этом образуется смесь моно-, ди-, а при низких температурах даже триоксиметиленацетатов по схеме



Как показали Фрейденберг с сотрудниками [12], при действии $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и HClO_4 на производные 2-фенилкумарина и тетрагидрофурана происходит раскрытие гетероциклических

ядер, сопровождающееся образованием О-ацильных соединений.

Особенно хорошие результаты дает применение хлорной кислоты при ацилировании многоатомных спиртов [14], моносахаридов [13, 14] и целлюлозы. Ацелирование глюкозы [13] быстро и легко протекает при обычной температуре с образованием α -пентаацетата [13]. При нагревании ацелированных D-глюкозидов с уксусным ангидридом и хлорной кислотой Бредерек с сотрудниками получили гептаацетат D-глюкозы [15].

Пейнтер показал [16], что при нагревании β -пентаацетата глюкозы с хлорной кислотой в растворе $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ — CH_3COOH происходит его изомеризация в равновесную смесь, содержащую 90% α -аномера.

Жданов, Дорофеев и Корольченко разработали удобный препаративный способ ацелирования многоатомных спиртов, циклитов, некоторых моносахаридов, О- и С-гликозидов в присутствии небольших количеств перхлората магния [2, 5, 17], который в этой реакции более удобен, чем хлорная кислота. Этим способом, например, получают полиацетаты многоатомных спиртов с выходом 85—90%, а чистый α -пентаацетат D-глюкозы — с выходом до 80%.

Гексаацетат D-маннита [2]

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой и термометром, помещают 100 мл уксусного ангидрида и 1 г перхлората магния. К образовавшемуся раствору добавляют 2—3 г D-маннита, включают мешалку и смесь нагревают на водяной бане до 50—55°. После того как весь маннит растворится, добавляют следующую порцию, следя за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 60°. После добавления всего маннита (20 г за 20—25 мин) реакционную смесь перемешивают при этой же температуре еще в течение 10—15 мин, охлаждают до комнатной температуры и выливают при энергичном перемешивании в 500—600 мл воды со льдом. Через несколько часов полученный бесцветный осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 42,2 г (88,5% от теоретического) бесцветного кристаллического порошка с т. пл. 117—119°. После перекристаллизации из спирта получают 1,2,3,4,5,6-гексаацетил-D-маннит в виде крупных прозрачных кристаллов с т. пл. 120—121°.

Данные об условиях реакции ацилирования многоатомных спиртов, углеводов и их производных приведены в табл. 1.

Таблица I
Условия реакции ацилирования многоатомных спиртов, углеводов и их производных

Ацилируемое вещество	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин	Полученный продукт	Выход, % от теоретического
D-сорбит	50—55	30—35	1, 2, 3, 4, 5, 6-Гексаацетил-D-сорбит	63
Дульцит	60—70	30—35	1, 2, 3, 4, 5, 6-Гексаацетил-D-дульцит	80—85
i-Инозит	60—70	30—35	1, 2, 3, 4, 5, 6-Гексаацетил-i-инозит	82
Пентаэритрит	Кип.	15	Тетраацетилпентаэритрит	67—70
D-глюкоза	40—50	30—35	1, 2, 3, 4, 6-Пентаацетил-D-глюкоза	77—78
D-галактоза	55—56	30—35	1, 2, 3, 4, 6-Пентаацетил-D-галактоза	10
α -Метил-D-глюкозид	45—55	30—35	2, 3, 4, 6-Тетраацетил- α -метилглюкозид	60
Оксим-L-арабинозы	Кип.	60	Нитрил 2, 3, 4, 5-тетраацетил-L-арабиновой кислоты	40—45
Оксим-D-галактозы	Кип.	30—60	Нитрил 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-D-галактоновой кислоты	20—25
Оксим-D-маннозы	Кип.	30	Нитрил 2, 3, 4, 5, 6-пентаацетил-D-манноновой кислоты	Низкий
n-Амиловый спирт	95—100	60	n-Амилацетат	67,5
Изоамиловый спирт	95—100	60	Изоамилацетат	35
n-Гексиловый спирт	95—100	60	n-Гексилацетат	75
n-Октиловый спирт	95—100	60	n-Октилацетат	82
n-Нониловый спирт	95—100	60	n-Нонилацетат	60

Примечание. Во всех опытах для ацилирования полиоксисоединений на 10—20 г вещества бралось 50—100 мл уксусного ангидрида и 0,5—1 г перхлората магния.

Важное промышленное значение имеет метод ацелирования хлопковой целлюлозы. Весьма активными катализаторами этой реакции являются хлорная кислота и некоторые перхлораты [18, 21]. Частичное ацелирование целлюлозы, проводимое в аппаратах непрерывного действия, осуше-

ствляется этерификацией в гетерогенной среде смесью 85% CH_3COOH , 15% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и 0,1—0,2% хлорной кислоты или 50% $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 50% амилацетата и 0,2% HClO_4 [22]. Для ацилирования эфиров оксиэтилцеллюлозы в качестве катализатора применялась хлорная кислота в смеси с хлористым цинком [23]. Ацелирование целлюлозы в присутствии 0,2—0,5% HClO_4 приводит к получению смеси полного и неполных эфиров [24]. Сорбиновые эфиры целлюлозы могут быть путем полимеризации переведены в нерастворимое состояние (сшитые полимеры), причем этот процесс успешно катализируется хлористым цинком или хлорной кислотой [25].

Жданов, Корольченко и Дорофеев предложили простой препаративный способ дезацелирования полиацетатов многоатомных спиртов и многих С-гликозидов, которое легко протекает при нагревании с небольшими количествами хлорной кислоты в растворе метанола [5, 17, 26]. Преимущества этого способа перед другими состоят в простоте, небольшой затрате времени, легкости выделения дезацелированных продуктов и отсутствии трудноотделяемых примесей.

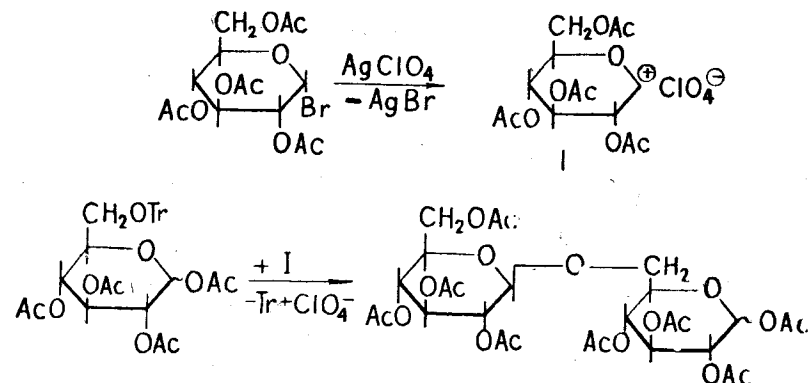
Получение D-ксилопиранозилбензола [26]

К суспензии 1,6 г 2,3,4-триацетил-D-ксилопиранозилбензола в 25 мл абсолютного метанола добавляют три капли 60%-ной хлорной кислоты. Смесь нагревают на слабокипящей водяной бане в течение 2 ч. После охлаждения хлорную кислоту нейтрализуют встряхиванием с бикарбонатом натрия. Профильтрованный раствор упаривают на водяной бане до образования твердого остатка. Продукт промывают безводным эфиром и перекристаллизовывают из этилацетата. Получают 0,72 г (72%) D-ксилопиранозилбензола в виде блестящих иголок с т. пл. 144—145°.

По данным Армура и сотрудников, гидролиз О-гликозидов водной хлорной кислотой протекает через промежуточную стадию образования глюкопиранозилкарбоний-катиона (катиона «цукрония») [27].

Бредерек с сотрудниками недавно предложили оригинальный способ синтеза олигосахаридов [28]. Сущность этого способа состоит в том, что первоначально из ацетогалогенозы и перхлората серебра в растворе нитрометана получают перхлорат цукрония (I), который вводят в реакцию с ацильными производными 6-тримитилозы. Этим путем удается синтезировать ди- [29, 30] и трисахариды [30] с 1,1'- и 1,6'-О-гликозидной связью, а также вводить разветвления в молекулы полисахаридов [31]. Синтез дисахарида генциобиозы [30, 32] с

59%-ным выходом легко осуществляется по следующей схеме



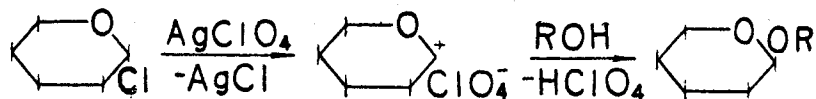
Аналогичным образом при взаимодействии (I) с тримитильным производным Δ^5 -прегненол-3 β -она-20 удалось синтезировать О-гликозид этого стероида [32].

Получение октаацетил- β -генциобиозы [29]

0,05 г. моля тетраацетил- α -D-глюкопиранозилбромид добавляют при перемешивании к охлажденному до 0° раствору эквимолекулярных количеств 1, 2, 3, 4-тетраацетил-6-тримитил- β -глюкопиранозы и перхлората серебра в нитрометане. Смесь слегка подогревают до выпадения осадков бромистого серебра и тримитилперхлората, отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха в вакууме. Остаток растворяют в горячем спирте, охлаждают и отфильтровывают выпавшую в осадок октаацетил- β -генциобиозу. Выход продукта—58%.

Жданов с сотрудниками осуществили синтез с высоким выходом целого ряда ацелированных О-гликозидов при взаимодействии перхлоратов цукрония (I), полученных в виде неустойчивых бесцветных сиропов из 1-хлор-2,3,4,6-тетра-О-ацетил-D-глюкозы, D-галактозы, D-ксилозы и AgClO_4 , со спиртами жирного и алициклического рядов [33, 34].

Ввиду того что выделяющаяся в процессе реакции хлорная кислота разрушает полученный продукт (дезацелирование и гидролиз гликозида), в реакционную смесь вводится избыток карбоната кальция. Хотя эта реакция протекает по ионному механизму, взаимодействие перхлоратов цукрония со спиртами имеет стереоспецифический характер. Перхлораты D-глюкозы, D-галактозы и D-ксилозы образуют β -аномеры ацелированных О-гликозидов



Получение О-гликозидов [33]

К раствору 0,005 г. моля ацетогалогенозы в 15 мл соответствующего спирта, содержащему 2 г порошкообразного карбоната кальция, при перемешивании добавляют по каплям в течение 15—20 мин раствор 0,005 г. моля сухого перхлората серебра в 10—15 мл того же спирта. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают досуха в вакууме водоструйного насоса при комнатной температуре или слабым нагреванием на водяной бане. Остаток растирают с водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола.

Эта реакция также может проводиться и в растворе ацетона. Данные о выходе О-гликозидов приведены в табл. 2.

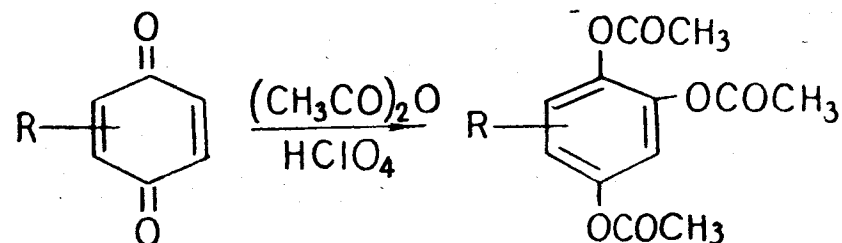
Таблица 2

Выход О-гликозидов			
О-Гликозиды	Растворитель	Выход, %	Т. пл., °C
β-О-Метилтетраацетил-D-глюкозид	Метанол	78,5	104—105
β-О-Этилтетраацетил-D-глюкозид	Этанол	53	106
β-О-Изопропилтетраацетил-D-глюкозид	Пропанол-2	54	134,5—135,5
β-О-Бензилтетраацетил-D-глюкозид	Ацетон	Низкий	96—97
β-О-Циклогексилтетраацетил-D-глюкозид	Ацетон	74,5	119—120
β-О-Аллилтетраацетил-D-глюкозид	Ацетон	33,5	85—86
β-О-Метилтетраацетил-D-галактозид	Метанол	82	94
β-О-Метилтриацетил-D-ксилозид	Метанол	65	114—115

Бредерек, Вагнер и Гейшель применили ранее разработанный способ О-ацилирования [28] для синтеза жиров [35]. При взаимодействии моно- и дитритиловых эфиров различных глицеридов с хлорангидридами жирных кислот и AgClO_4 в нитрометане образуются с хорошим выходом однородные триглицериды [25]. Сообщалось также об использовании хлорной кислоты в реакциях О-ацилирования некоторых стероидов [36] и алкалоидов [37, 38].

Маккензи и Винтер [39] показали, что хлорная кислота является наиболее эффективным катализатором реакции ацили-

рования хинонов по Тиле, так как дает возможность получать триацетаты оксигидрохинона и его производных с выходом 90% и более [40]



Так, по данным Бертон и Прейла [41], 1,4-нафтохинон при обработке уксусным ангидридом и хлорной кислотой образует 1,2,4-триацетоксинафталин с количественным выходом.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. S. Fritz, G. H. Schenk. *Analyt. Chem.*, **31**, 1808 (1959).
2. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, Г. А. Корольченко. *ДАН СССР*, **144**, 1050 (1962).
3. H. Burton, P. F. G. Praill. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1203.
4. Г. Н. Дорофеев. *ЖОХ*, **31**, 994 (1961).
5. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, Г. А. Корольченко, Г. В. Богданова. *Практикум по химии углеводов*. М., Росвузиздат, 1963, стр. 38, 42.
6. H. Burton, J. Duffield, P. F. G. Praill. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1062.
7. P. F. G. Praill. *Chem. and Ind.*, **1959**, 1123.
8. H. Kuhn, R. Daxner. *Monats.*, **83**, 689 (1952).
9. D. P. H. Satchell. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1752.
10. C. J. Tomiska, E. Spousto. *Angew. Chem.*, **74**, 248 (1962).
11. C. J. Tomiska. *Coll. Czechosl. Chem. Commun.*, **28**, 1612 (1963).
12. K. Freudenberg, H. Wilk, H-U. Lauck, L. Knof, F. H. Fung. *Lieb. Ann.*, **630**, 1 (1960).
13. D. Kruger, W. Roman. *Ber.*, **69**, 1830 (1936).
14. F. D. Nicholas, F. Smith. *Nature*, **161**, 349 (1948).
15. H. Bredereck и сопр. *Ber.*, **91**, 515 (1958).
16. E. P. Painter. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1137 (1953); **81**, 5696 (1959).
17. Ю. А. Жданов, Г. А. Корольченко, Г. Н. Дорофеев, Г. В. Богданова. *ДАН СССР*, **152**, 102 (1963).
18. D. Kruger, W. Roman. *Angew. Chem.*, **47**, 58 (1934).
19. A. Pettinger. *Ann. Dyestuff. Repr.*, **27**, 122, 136 (1938).
20. B. Lamborn. *Англ. пат.*, 666186 (1952).
21. C. J. Malm, L. J. Tanghe, J. T. Schmitt, *Ind. and Eng. Chem.*, **53**, 363 (1961).

22. З. А. Роговин. Усп. хим., **28**, 856 (1959).
23. В. Lamborn. Англ. пат., 737919 (1955); С. А., **50**, 9018e (1956).
24. А. Wacker. Англ. пат., 729475 (1955).
25. W. Hewson. Пат. США, 2710288 (1955).
26. Ю. А. Жданов, Г. А. Корольченко, Г. Н. Дорофеев. ДАН СССР, **143**, 852 (1962).
27. С. Armour и сотр. J. Chem. Soc., **1961**, 412.
28. H. Brederick и сотр. Angew. Chem., **69**, 438 (1957).
29. H. Brederick, H. Wagner, G. Faber, H. Ott, J. Bauther. Ber., **92**, 1135 (1959).
30. H. Brederick, H. Wagner, H. Kuhn, H. Ott. Ber., **93**, 1201 (1960).
31. E. Husemann, M. Reinhardt. Angew. Chem., **71**, 429 (1959).
32. H. Brederick, G. Faber, H. Weber. Пат. ФРГ, 1049009; РЖХим., **1960**, 78483П.
33. Ю. А. Жданов, Г. А. Корольченко, Г. Н. Дорофеев, Г. И. Жунгитсу. ДАН, СССР, **154**, 861 (1964).
34. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, Г. А. Корольченко. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по химии и обмену углеводов. М., 1963, стр. 7.
35. H. Brederick, H. Wagner, D. Geissel. Ber., **94**, 812 (1961).
36. B. Whitman, E. Schwenk. J. Am. Chem. Soc., **64**, 1865 (1946).
37. D. H. Barton и сотр. J. Chem. Soc., **1954**, 747.
38. A. Stoll, E. Seebeck. Helv. chim. Acta, **35**, 1942 (1952).
39. H. A. E. Mackenzie, E. R. S. Winter. Trans. Faraday Soc., **44**, 159, 171, 243 (1948).
40. H. Burton, P. F. G. Praill. J. Chem. Soc., **1952**, 755.
41. H. Burton, P. F. G. Praill. Chem. and. Ind., **1950**, 92.

Глава V

ГИДРОЛИЗ И СОЛЬВОЛИЗ

Сильные минеральные кислоты находят широкое применение в реакциях гидролиза. Хлорная кислота является превосходным катализатором гидролиза. Благодаря тому что в водных растворах хлорная кислота почти полностью диссоциирована на ионы, ее очень удобно использовать для изучения кинетики гидролиза с целью исследования механизма этого процесса.

В растворах хлорной кислоты различной концентрации изучался механизм гидролиза самых разнообразных соединений: этилацетата [1, 2], ацетоуксусного эфира [3], α - и β -оксидов [4, 5], карбонатов [6, 7], эфиров ароматических кислот [7, 8, 9, 10], азоарилловых эфиров [11], дифенилметилтолуол-п-сульфината [12], эфиров фосфорной [13—15] и серной кислот [16], диметилселената [17], тетрабутоксихрома [18], диэтоксиметана [19], ацеталь и хлорацеталь [20] и 4-диметоксиметилпиридиниевого иона [21], хлорангидридов замещенных бензойных кислот [22], α -трихлорметилстильбена [23], уксусного [24, 25] и янтарного [26] ангидридов, бутиролактона [27, 28], амидов [29—32] и амидинов [33], нитрилов [31—35], диазокетон [36, 37], вторичных нитрозаминов [38], 1-ацетилимидазола [39], ди- и полисахаридов [40, 41], некоторых глюкозидов [42] и сольволиза некоторых ацилфлуоридов [43], 2-замещенных 9-диазофлуоренов [44], озонидов [45] и других соединений.

Особо следует отметить три патента, в которых описано получение диолов из α -оксидов [46], поливинилового спирта из поливиниловых эфиров [47] и карбоновых кислот из теломеров, содержащих трихлорметильную или дихлорвинильную группу [48], путем гидролиза с использованием хлорной кислоты. Хлорная кислота в водно-спиртовом растворе часто

применяется для изучения кинетики кислотно-катализируемого расщепления и разложения различных элементоорганических соединений [49—60]. Этот способ широко применяют для отщепления алкильных групп и расщепления связей C—Si, C—Se, C—Sn, C—Pb, C—Hg и др.

Гидролиз α -трихлорметилстильбена [23]

1 г α -трихлорметилстильбена и 1 г 60%-ной хлорной кислоты кипят с обратным холодильником в 25 мл уксусной кислоты, пока не прекратится выделение хлористого водорода. После отгонки избытка уксусной кислоты в вакууме при 20 мм остается 0,75 г твердого вещества, которое растворяют в 20 мл бензола, несколько раз экстрагируют насыщенным раствором бикарбоната натрия. Соединенные щелочные вытяжки промывают бензолом и нагревают до кипения. После охлаждения раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH=2—3, продукт экстрагируют хлористым метилом и экстракт высушивают над Na_2SO_4 . После упаривания растворителя остается 2-фенил-транс-коричная кислота. Выход—0,75 г (100%). Т. пл. 172—172,5°.

7-Хлоргептановая кислота [48]

30 г 1,1,1,7-тетрахлоргептана нагревают 2 ч при 115—120° с 40 мл хлорной кислоты (70%-ной). Полученную темную массу при охлаждении разлагают водой; выделившееся масло экстрагируют хлороформом. Хлороформенный раствор обрабатывают водным раствором щелочи для отделения нейтральных веществ. Полученный щелочной раствор подкисляют соляной или серной кислотой. Выделившуюся 7-хлоргептановую кислоту извлекают растворителем, после удаления которого остаток перегоняют в вакууме. Выход 7-хлоргептановой кислоты с т. кип. 130—131°/4 мм — 11,9 г (57% от теоретического).

Аналогично получают гидрокоричную кислоту — путем гидролиза 15 г 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1 в смеси 25 мл хлорной кислоты и 20 мл ледяной уксусной кислоты при 130° в течение 4 ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Koskikallio. Suomen. Kem., 35, B62 (1962).
2. P. Hofman, S. Koscardi. Magyar. Kem. Folyoirat, 61, 289 (1955).
3. K. I. Pedersen. Acta chem. scand., 15, 1718 (1961).
4. F. A. Long, I. G. Pritchard, F. E. Stafford. J. Am. Chem. Soc., 79, 2362 (1957).
5. M. Mousseron. Collog. Intern. Centre Natl. Rec. Sci., 1955, 9—20.
6. S. Sarel, I. Levin, L. Pohoryles. J. Chem. Soc., 1960, 3079.
7. G. D. Cooper, B. Williams. J. Org. Chem., 27, 3717 (1962).
8. C. T. Chmiel, F. A. Long. J. Am. Chem. Soc., 78, 3326 (1956).
9. M. L. Bender, M. C. Chen. J. Am. Chem. Soc., 85, 37 (1963).

10. W. M. Schubert, R. H. Quacchia. J. Am. Chem. Soc., 85, 1284 (1963).
11. J. F. Bunnett, E. Buncel, K. V. Nahabedian. J. Am. Chem. Soc., 84, 4136 (1962).
12. C. A. Bunton, B. N. Hendy. J. Chem. Soc., 1963, 627.
13. C. A. Bunton, M. M. Mhafa, K. Q. Oldhan, C. Vernon. J. Chem. Soc., 1960, 3293.
14. M. Halmann, A. Lapidot, D. Samuel. J. Chem. Soc., 1962, 1944.
15. E. M. Thain. J. Chem. Soc., 1957, 4694.
16. I. G. Tillet. J. Chem. Soc., 1960, 5138.
17. C. A. Bunton, B. N. Hendy. J. Chem. Soc., 1963, 3131.
18. K. B. Wiberg, G. Foster. Chem. and Ind., 1961, 108.
19. I. Koskikallio, J. Tarvainen. Acta chem. scand., 16, 263 (1962).
20. M.-M. Kreevoy, R. V. Taft. J. Am. Chem. Soc., 77, 3147 (1955).
21. M. W. Fuller, M. M. Schubert. J. Am. Chem. Soc., 85, 108 (1963).
22. M. L. Bender, M. C. Chen. J. Am. Chem. Soc., 85, 30 (1963).
23. J. I. G. Cadogan, E. G. Duell. J. Chem. Soc., 1962, 4154.
24. I. Koskikallio, A. Erivasti. Suomen. Kem., 34, B111 (1961).
25. T. Yvernault. Compt. rend., 233, 411 (1951).
26. I. Koskikallio, A. Erivasti. Suomen. Kem., 35, B213 (1962).
27. T. A. Long, V. T. Mac Devit, F. B. Dunkle. J. Phys. and Colloid. Chem., 55, 813 (1951).
28. F. A. Long, F. B. Dunkle, W. F. Mac Devit. J. Phys. and Colloid. Chem., 55, 829 (1951).
29. I. T. Edward, H. S. Chang, K. Jates, R. Stewart. Canad. J. Chem., 38, 2271 (1960).
30. J. A. Keisten. J. Chem. Soc., 1959, 765.
31. G. Travagli. Gazz. chim. ital., 87, 673 (1957).
32. A. Martin, R. Bruce. J. Am. Chem. Soc., 84, 4130 (1962).
33. R. H. De Wolle. J. Am. Chem. Soc., 82, 1585 (1960).
34. G. Travagli. Atti accad. sci Ferrara, 27, 8 (1949).
35. G. Travagli. Gazz. chim. ital., 87, 830 (1957).
36. H. Dahn, H. Gold. Chem. and Ind., 1963, 37.
37. H. Dahn, H. Gold. Helv. chim. Acta, 46, 983 (1963).
38. R. Zahsadmik. Chem. listy, 51, 937 (1957).
39. S. Marberg, W. P. Jencks. J. Am. Chem. Soc., 84, 232 (1962).
40. S. Suzuki, J. Mizuguchi. J. Agr. Chem. Soc. Japan, 26, 241 (1952).
41. J. Mizuguchi, S. Suzuki, S. Misono. J. Agr. chem. Soc. Japan, 26, 461 (1952).
42. C. Asmour, C. A. Bunton, S. Patai, L. H. Selwan, C. A. Vernon. J. Chem. Soc., 1961, 412.
43. D. P. N. Satchell. J. Chem. Soc., 1963, 555.
44. K. D. Warren. J. Chem. Soc., 1963, 598.
45. E. Bernated, T. Ledaal. Tetrahedron Letters, 1960, № 26, 30.
46. Англ. пат., 874458; С. А. 56, 8592.
47. Пат. США, 2668810; С. А., 48, 8591.
48. Р. Х. Фрейдлина, Т. Т. Васильева. Авт. свид. № 105135.
49. C. Eaborn. J. Chem. Soc., 1953, 3148.
50. C. Eaborn, R. C. Moore. J. Chem. Soc., 1959, 3640.

51. I. Nasielski, M. Planchon. Bull. Soc. chim. Belg., **69**, 123 (1960).
52. C. Eaborn, K. C. Pande. J. Chem. Soc., **1960**, 1566.
53. K. Ichikawa, H. Ouchi. J. Am. Chem. Soc., **82**, 3876 (1960).
54. C. Eaborn, K. C. Pande. J. Chem. Soc., **1961**, 297.
55. C. Eaborn, J. A. Waters. J. Chem. Soc., **1961**, 542.
56. C. Eaborn, J. A. Sperry. J. Chem. Soc., **1961**, 4821.
57. R. W. Bott, C. Eaborn, K. C. Pande, T. W. Swandle. J. Chem. Soc., **1962**, 1217.
58. R. Baker, C. Eaborn, J. A. Sperry. J. Chem. Soc., **1962**, 2382.
59. C. Eaborn и сотр. J. Chem. Soc., **1962**, 239.
60. F. R. Jensen, R. I. Ouellete. J. Am. Chem. Soc., **83**, 4477 (1961).

Глава VI

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПО КРАТНЫМ СВЯЗЯМ

Весьма широкое применение находит хлорная кислота в реакциях присоединения по кратным углерод-углеродным связям. Из большого числа реакций этого типа в первую очередь необходимо отметить присоединение карбоновых кислот к олефинам, которое до недавнего времени обычно проводилось в присутствии хлористого цинка [1] и эфира фтористого бора [2]. Хотя хлорная кислота используется в этой реакции всего лишь около 10 лет, применение ее распространено на многие олефины и ненасыщенные кислоты, причем присоединение муравьиной кислоты к последним предлагается как метод их гидратации, так как формиаты легко гидролизуются до соответствующих оксисоединений.

В большинстве случаев реакция протекает в обычных условиях или при непродолжительном нагревании в присутствии микроколичеств хлорной кислоты. Если продукты реакции, например циклогексилформиат, гексилформиат и другие, имеют невысокие температуры кипения, то их можно выделять путем фракционирования реакционной смеси в небольшом вакууме после предварительной нейтрализации хлорной кислоты поташом [3].

Изучено присоединение муравьиной кислоты к олеиновой, элаидиновой, додеценовой [3], цис-октадецен-6-овой [4], линолевой [5] и изановой [6] кислотам, непредельным спиртам, простым и сложным эфирам с длинной углеродной цепью [3, 5].

Из олефинов в реакции использовались гексен-1 [3], циклогексен [3, 7, 8] и 1-метилциклогексен [7]. Исследование присоединения различных карбоновых кислот к циклогексену показало, что выход сложных эфиров в ряде случаев увеличивается с увеличением силы кислоты [8] (см. таблицу)..

Присоединение карбоновых кислот к циклогексену *

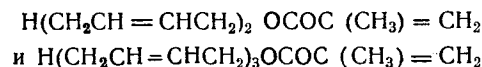
Кислота	Соотношение циклогексен: НСООН: хлор- ная кислота, г. моль	Полученный продукт	Выход эфи- ра, % от теорети- ческого
Муравьиная	1 : 3 : 0,005	Циклогексилформиат	60,5
Уксусная	1 : 3 : 0,005	Циклогексилацетат	56
Пропионовая	1 : 3 : 0,005	Циклогексилпропионат	53
Масляная	1 : 3 : 0,005	Циклогексилбутират	48
Изомасляная	1 : 2,25 : 0,005	Циклогексизобутират	25
Валериановая	1 : 2,5 : 0,005	Циклогексилвалерат	43
Изовалериановая	1 : 3 : 0,005	Циклогексизовалерат	36
Капроновая	1 : 1,5 : 0,005	Циклогексилкапронат	45
Монохлоруксусная	1 : 2 : 0,006	Циклогексил-α-хлорацетат	46
Трихлоруксусная	1 : 1,5 : 0,005	Циклогексил-трихлорацетат	60
α-Хлорпропионовая	1 : 2 : 0,006	Циклогексил-α-хлорпропионат	71

* Реакция проводилась при 95—100°.

Присоединение пропионовой кислоты к циклогексену [8]

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, вносят 8,2 г циклогексена, 22,2 г пропионовой кислоты и 20 капель 57%-ной хлорной кислоты. После 2 ч кипячения смесь выливают в 50 мл воды. Органический слой отделяют, промывают раствором соды, водой, высушивают хлористым кальцием и перегоняют. При разгонке получают циклогексилпропионат с т. кип. 190—192°. Выход — 8,2 г (52%).

Если к охлажденному 2%-ному раствору НСlO₄ в уксусной кислоте медленно добавлять бутadiен, то в результате реакции теломеризации образуются продукты присоединения СН₃СООН к бутadiену, его димеру, тримеру и полимерам [9, 10]. При использовании вместо уксусной метакриловой кислоты выделены продукты присоединения к димеру и тримеру бутadiена



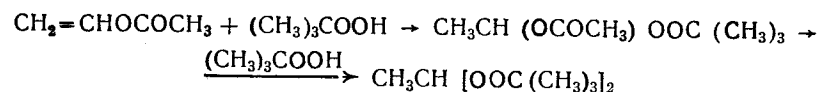
Подобным же образом протекает реакция и со стиролом [9].

Медленное добавление 1,3-диенов (изопрен, 2-метилпентадиен-1,3; 2,4-диметилпентадиен-1,3) к смеси меркаптана и небольшого количества 78%-ной НСlO₄ приводит к гладкому

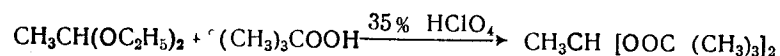
присоединению тиола к диену в положениях 1,4 с образованием замещенных алкилаллилсульфидов. Выход чистых сульфидов в случае 2-метилпентадиена-1,3 составляет 80—95% [11, 12].

При проведении реакции Принса с дипентеном и формалином в присутствии НСlO₄ с небольшим выходом выделен терпинеол, который является продуктом гидратации дипентена по изопропенильной группе [13]. Имеются патентные сведения о катализируемой хлорной кислотой гидратации мирцена и других терпенов [14], олеинового эфира, лауриновой кислоты и спермацетового масла [15]. Кроме этого, изучался механизм гидратации бутенов с хлорной кислотой [16, 17], а также влияние хлорной кислоты на гидратацию ацетилена [18, 19].

Весьма интересным является взаимодействие гидроперекиси третичного бутила с винилацетатом в присутствии небольшого количества 35%-ной НСlO₄, приводящее к дипероксиацетатам [20]



Этот же продукт получен и другим путем



В заключение необходимо отметить важность использования хлорной кислоты для изучения кинетики и механизма присоединения хлорноватистой кислоты к 2,3-дихлорпропилену [21], хлористому и бромистому аллилам [22, 23].

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кондаков. ЖРФХО, 25, 439 (1893); 24, 309 (1892).
2. А. В. Топчиев, С. В. Завгородний, Я. М. Паушкин. Фтористый бор и его соединения как катализаторы в органической химии. Изд. АН СССР, 1956, стр. 226.
3. Н. В. Knight, R. E. Koos, D. Swern. J. Am. Chem. Soc., 75, 6212 (1953).
4. L. L. Plasek, W. G. Bichford. J. Org. Chem., 26, 864 (1961).
5. L. L. Plasek, W. G. Bichford. J. Chem. Oil Chemists' Soc., 31, 1 (1954); C. A. 48, 3045 (1955).

6. A. Jennen, E. Brejoit. *Compt. rend.*, **250**, 2218 (1960).
7. G. T. Blomfield. *J. Chem. Soc.*, **1953**, 3329.
8. Г. Н. Дорофеев, Н. В. Джигирей. *Укр. хим. ж.*, **29**, 616 (1963).
9. E. L. Jenner. Пат. США, 2533938, 2533939 (1950).
10. E. L. Jenner, R. S. Schreiber. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4348 (1951).
11. B. Saville. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5041.
12. M. B. Evans, G. M. C. Higgins, B. Saville, A. A. Watson. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5045.
13. I. Watanabe. *Nippon Kagaku Zasshi*, **80**, 1063 (1959).
14. Пат. США, 2467330; *C. A.* **43**, 6219 (1949).
15. Герм. пат., 1121615; *C. A.* **56**, 11448 (1962).
16. J. Manasseu, F. S. Klein. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4203.
17. M. Kilpatrick. *Ann. Acad. Sci.*, **51**, 673; *C. A.* **43**, 73021 (1949).
18. G. Travagli. *Ann. univ. Ferrara*, **8**, Pt. 1, 25 (1948—1950).
19. G. Travagli. *Gazz. chim. ital.*, **81**, 64 (1951).
20. A. Rieche, C. Bischoff, P. Dietrich. *Ber.*, **94**, 2932 (1961).
21. P. Ballinger, P. de la Mare, D. L. H. Williams. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 2467.
22. P. de la Mare, P. G. Naylor, D. L. H. Williams. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 443.
23. P. de la Mare, P. G. Naylor, D. L. H. Williams. *J. Chem. Soc.*, **1963**, 3429.

Глава VII

ОКИСЛЕНИЕ

Хлорная кислота является одним из наиболее устойчивых кислородных соединений хлора, поэтому в качестве окислителя она применяется в редких случаях.

Окислительная способность водных растворов хлорной кислоты при обычной температуре выражена довольно слабо, но значительно возрастает при нагревании (150—250°). Известна работа, в которой с целью выяснения механизма окислительного действия хлорной кислоты [1] изучалось действие 65%-ной HClO_4 на простейшие неорганические и органические вещества: водород, углерод, спирты, карбоновые кислоты и углеводороды — в запаянных трубках при 135—220°. В этих условиях наблюдалось полное окисление органических веществ до CO_2 и CO и восстановление HClO_4 до HCl . Во всех проведенных опытах окисление протекает без выделения кислорода. Перхлорат серебра, используемый как катализатор ацелирования м-ксилола, окислял получающийся 2,4-диметилацетофенон в 2,4-диметилбензойную кислоту, о чем уже упоминалось выше [2].

Смитом [3] изучен процесс окисления возможных продуктов разложения животных и растительных материалов под действием горячей 70—72%-ной HClO_4 . Муравьиная, щавелевая, винная и лимонная кислоты окислены при 195° в 70%-ной хлорной кислоте с добавками микроколичеств $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Продолжительность реакции отмечали по изменению окраски иона хрома. Уксусная кислота в этих условиях не окисляется. Бурная реакция со взрывом происходит при нагревании хлорной кислоты с этиловым спиртом (вследствие образования этилперхлората), целлюлозой, сахарами и многоатомными спиртами, которые на холоду не реагируют с 72,5%-ной HClO_4 .

При применении смесей HClO_4 и HNO_3 окисление названных веществ и формальдегида протекает спокойно. Смесью HClO_4 , HNO_3 и H_2SO_4 окисляются самые устойчивые из азотистых гетероциклов. Реакция окисления серы происходит на поверхности раздела расплавленной серы и хлорной кислоты, причем основное количество серы переходит в газообразные продукты, а в виде H_2SO_4 удерживается менее 25%. При окислении содержащих серу органических соединений смесью HClO_4 и HNO_3 вся сера удерживается в виде H_2SO_4 . Фосфор и его низшие соединения количественно окисляются в PO_4^{3-} , который можно определить в HClO_4 в виде фосфомолибдата.

Кроме указанных соединений, изучено окисление многих пищевых и кормовых продуктов, смазочных масел, синтетических смол и других веществ [3].

Хлорная кислота применяется также как катализатор окисления органических соединений различными окислителями, например хромовой кислотой. Большинство работ существенного препаративного интереса не представляет и связано с изучением кинетики процесса. В водной хлорной кислоте исследовано окисление бихроматом калия алифатических спиртов и альдегидов [4], гликолей [5], циклогексанона [6—9] и метилциклогексанона [10]. При окислении 1,2-диметилциклопентандиола-1,2 хромовой кислотой и HClO_4 в качестве основного продукта получен 2,6-гептандион [11]. Изучение кинетики окисления муравьиной [12], аскорбиновой и 4-фенилокситетраоновой кислот [13] азотистой кислотой в растворе HClO_4 показало, что скорость окисления пропорциональна концентрации водородных ионов. Метиларилсульфиды в спиртовой среде в присутствии хлорной кислоты окисляются перекисью водорода в соответствующие метиларилсульфоны [14], а действие растворов солей двухвалентного палладия в водной HClO_4 на α -олефины (этилен, пропилен, гептен-1 и стирол) приводит к образованию альдегидов [15].

Использование хлорной кислоты в разложении органических веществ по Кьельдалю значительно сокращает продолжительность процесса сжигания [16].

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Vilard-Goudon. *Compt. rend.*, **203**, 505 (1936).
2. G. Cauquil, H. Barrera, R. Barrera. *Compt. rend.*, **233**, 1117 (1951).
3. F. G. Smith. *Analyt. chim. Acta*, **8**, 397 (1953).

4. A. C. Chatterji, A. Antony. *Z. phys. chem.* **210**, 103 (1959).
5. A. C. Chatterji, S. K. Mukherjee. *Z. phys. chem.*, **210**, 166 (1959).
6. P. A. Best, I. S. Littler, W. A. Waters. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 822.
7. I. S. Littler. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 827.
8. I. S. Littler. *J. Chem. Soc.*, **1962**, 832.
9. K. Umeda, K. Tarama. *Nippon Kagaku Zasshi*, **83**, 1216 (1962); *C. A.* **58**, 12378.
10. I. Rocek. *Chem. Listy*, **50**, 1602 (1956).
11. I. Rocek, F. H. Westheimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 224 (1962).
12. V. L. Langstaff, K. Singer. *J. Chem. Soc.*, **1954**, 2604.
13. H. Dahn, L. Loewe. *Helv. chim. Acta*, **45**, 294 (1960).
14. G. Gasparini, G. Modena, P. E. Todesco. *Gazz. chim. ital.*, **90**, 12 (1960).
15. W. Hafner, R. Iira, I. Södlmeier, I. Smidt. *Ber.*, **95**, 1575 (1962).
16. T. I. Koch. *Z. Anal. chem.*, **131**, 426 (1950).

Глава VIII

ДЕГИДРИРОВАНИЕ

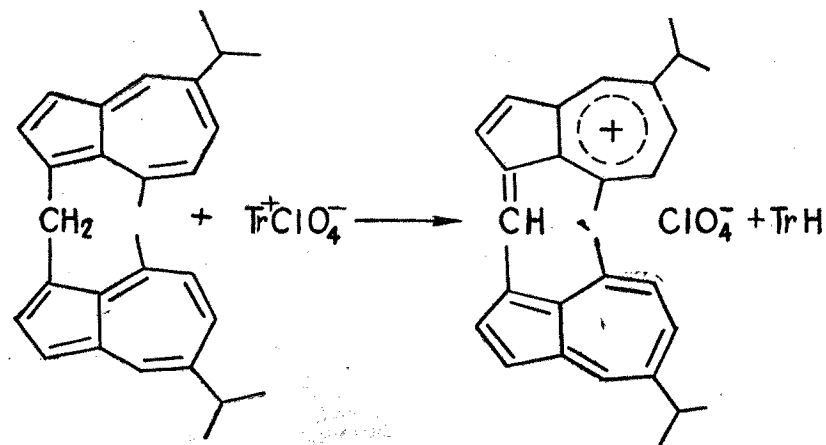
В главе III упоминалось о получении и применении в качестве алкилирующего агента трифенилметилперхлората. В растворах перхлорат трифенилметила сильно диссоциирован на ионы, а образующийся трифенилметил-катион является эффективным акцептором гидрид-иона, что и было использовано Рейдом с сотрудниками для дегидрогенизации некоторых органических соединений. Оказалось, что при непродолжительном нагревании в уксусной кислоте $\text{Tr}^+\text{ClO}_4^-$ дегидрирует различные дигидроароматические соединения [1]. Этим способом при дегидрировании соответствующих дигидропроизводных были получены антрацен, пирен, хинальдин, перинафтен, индол и другие соединения.

Дегидрирование 9,10-дигидроантрацена [1]

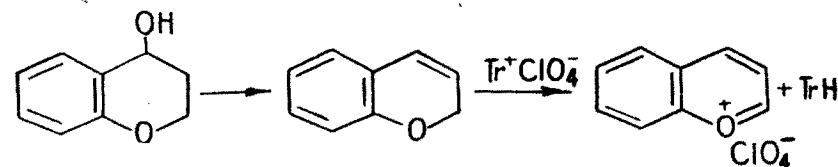
0,18 г 9,10-дигидроантрацена и 0,343 г трифенилметилперхлората нагревают до кипения в уксусной кислоте в течение 4 мин. Из охлажденного раствора, цвет которого последовательно изменялся от желто-зеленого через зеленый до бледно-зеленого, выделяется антрацен в виде бесцветных пластинок с т. пл. 215—218°. Выход составляет 0,16 г (90%).

Интересная конъюгированная азуленовая система была синтезирована Кирби и Рейдом [2] при дегидрировании замещенного 1,1-метилена-бис-азулена тритилперхлоратом.

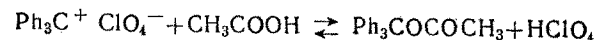
Случай отщепления гидрид-иона тритилперхлоратом от метильной группы гексаметилциклопентадиена наблюдался Врисом [3]. Выше уже указывалось, что при обработке циклогептатриена тритилперхлоратом в уксусной кислоте с высоким выходом образуется перхлорат тропилия. Впоследствии авторы [4] успешно распространили этот метод дегидрирова-



ния на гетероциклические гидроароматические соединения. Так, из 5,6-дигидрофенантридина с высоким выходом получен перхлорат фенантридиния, из 9,10-дигидроакридина—перхлорат акридиния, из 9,10-дигидро-9,10-диметилакридина—перхлорат 9,10-диметилакридиния, из тиоксанта—перхлорат тиоксантилия, из 1-тиохроманона—1-тиохромон, из бензохроманона—бензохромон. Хроманол-4 и бензохроманол-4 в условиях реакции не только дегидрируются, но и дегидратируются, превращаясь в перхлораты бензо- и нафтопирилия



Дегидратирующую способность трифенилметилперхлората авторы объясняют действием хлорной кислоты, образующейся по уравнению

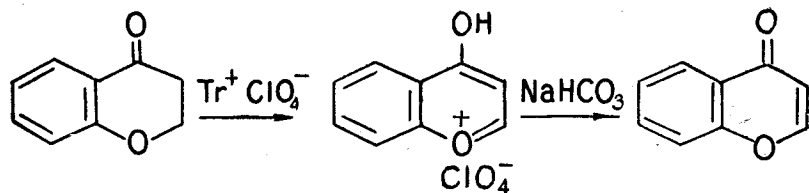


Дегидрирование ксантена [4]

Ксантен (0,182 г), трифенилметилперхлорат (0,343 г) и 10 мл уксусной кислоты нагревают в течение 4 мин. Перхлорат ксантилия начинает выде-

ляться из кипящего раствора в виде желтых пластинок. Продукт, отфильтрованный из охлажденной реакционной смеси, после перекристаллизации из уксусной кислоты был получен в виде бронзовых пластинок (0,19 г, 68%). Т. пл. 225—226°.

Шенберг и Шутц [5] с помощью трифенилметилперхлората осуществили превращение хроманона в перхлорат 4-оксибенз-пирилия, который при действии NaHCO_3 образует хромон



Особый интерес представляет дегидрогенизация гидроароматических соединений хинонами в присутствии хлорной кислоты [6, 7]. Этим путем Рейдом разработан новый метод получения стабильных ароматических катионов гетероциклических солей и некоторых стабильных радикалов. Так, циклогептатриен моментально реагирует с 2,3-дихлор-5,6-дициан-1,4-бензохиноном в присутствии хлорной кислоты, образуя перхлорат тропилия с почти количественным выходом [7].

Неорганические соли хлорной кислоты также обладают дегидрирующей способностью. Так, например, при нагревании тетралина с перхлоратом калия при 370° в течение 18 ч образуется нафталин с выходом 94% [8]. Аналогичным образом Марвел и Вест [9, 10] провели дегидрирование гидроароматических звеньев в полимерах, получив при этом высокомолекулярные соединения ароматического характера.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Bonthron, D. H. Reid. J. Chem. Soc., 1959, 2773.
2. E. C. Kirby, D. H. Reid. Tetrahedron Letters, 1960, № 27, 1.
3. L. Vries. J. Am. Chem. Soc., 83, 2392 (1961).
4. W. Bonthron, D. H. Reid. Chem. and Ind., 1960, 1192.
5. A. Schönberg, G. Schutz, Ber., 93, 1466 (1960).
6. E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead. J. Chem. Soc., 1954, 3548.
7. D. H. Reid, M. Fraser, B. B. Molloy, H. A. S. Payne, R. G. Sutherland. Tetrahedron Letters, 1961, 530.
8. S. Patai, L. Rajbenbach. J. Am. Chem. Soc., 73, 862 (1951).
9. C. S. Marvel, R. D. Vest. J. Am. Chem. Soc., 79, 5772 (1957).
10. C. S. Marvel, R. D. Vest. J. Am. Chem. Soc., 81, 984 (1959).

Глава IX

РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

В последние годы хлорная кислота и ее соли начинают находить применение и в различных реакциях конденсации. Каталитические количества HClO_4 применяются для получения высших жирных эфиров из спиртов, содержащих 8—20 углеродных атомов [1]. Реакция протекает при нагревании в атмосфере углекислого газа или азота и дает хороший выход эфиров. Катализируемая хлорной кислотой конденсация циануксусноэтилового эфира с ароматическими альдегидами легко протекает при 25° в растворе уксусной кислоты [2]. Об использовании хлорной кислоты в реакциях кротоновой конденсации, применяемой для получения пирилиевых солей, приведены подробные данные в главе XI, посвященной синтезу гетероциклических соединений. ✓

Кирби и Рейд [3, 4] показали, что в присутствии 70%-ной HClO_4 алифатические, ароматические и гетероциклические альдегиды конденсируются с азуленами, образуя перхлораты продуктов конденсации, причем строение последних зависит как от природы альдегидов, так и от степени замещенности азуленов. Каталитические количества кислоты применялись при получении ацеталей из поливинилового спирта и альдегидов [5]. Кинетика этой реакции изучалась на примере конденсации формальдегида [6] с поливиниловым спиртом.

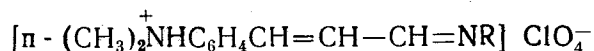
Как и следовало ожидать, хлорная кислота катализирует конденсацию фенолов и их эфиров с карбонильными соединениями. Так, бис-(п-оксифенил)-метан, 1,2-бис-(п-оксифенил)-этан и 1,6-бис-(п-оксифенил)-гексан реагируют с формальдегидом при 70—80° в присутствии HClO_4 с образованием фенолформальдегидных смол с полиметиленовыми цепями [7].

Конденсация фенола с ацетоном в мягких условиях приво-

дит к образованию дифенилолпропана [8], а при действии HClO_4 на 2,4,6-триметоксибензальдегид последний превращается в 2,4,6,2',4',6',2'',4'',6''-нонаметокситрифенилметан [9]. Ввиду того что прибавление к реакционной смеси 1,3,5-триметоксибензола увеличивает скорость превращения, начальная стадия, по-видимому, состоит в декарбонилировании 2,4,6-триметоксибензальдегида до 1,3,5-триметоксибензола, который далее конденсируется с альдегидом по обычному пути [9].

При использовании хлорной кислоты в реакции Принса [10, 11] была изучена конденсация пропилена с формальдегидом, причем оказалось, что HClO_4 является лучшим катализатором, чем BF_3 и H_2SO_4 [10].

Конденсация п-диметиламинокоричного альдегида с первичными ароматическими аминами в присутствии HClO_4 приводит к полиметиновым красителям [12] следующего строения



Кокиль с сотрудниками показали, что различные ароматические соединения вступают в конденсацию Фриделя—Крафтса с о-бензоилбензойной кислотой в присутствии перхлората серебра и что во многих случаях AgClO_4 оказывается более активным катализатором, чем AlCl_3 и SnCl_4 [13]. Однако Бертон и Манди, также изучавшие эту конденсацию [14, 15], нашли, что ее катализирует не перхлорат серебра, а содержащиеся в нем примеси хлорной кислоты [14].

При смешении эквимолекулярных количеств п-диметиламинобензальдегида, α -пирролкарбоновой кислоты и 70%-ной HClO_4 образуется перхлорат 5-карбоксипиррил-2-п-диметиламинофенилметена, превращающийся далее при обработке пиррол-2-карбоновой кислотой в перхлорат 5,5'-дикарбокси-(п-диметиламинофенил)-дипиррилметена-(2,2') [16].

Перхлорат 5,5'-дикарбокси-*ms*-(п-диметиламинофенил)-дипиррилметена-(2,2')

0,5 г пиррол-2-карбоновой кислоты растворяют в минимальном количестве 95%-ного этанола и добавляют к раствору 0,68 г п-диметиламинобензальдегида и 0,4 мл хлорной кислоты в 20 мл 95%-ного этанола. Реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 1 ч, выпаривают в вакууме одну треть объема и оставляют при 0° в течение нескольких дней. Выделяются красные иглы перхлората 5-карбоксипиррил-2-п-диметиламинофенилметена (I), которые перекристаллизовы-

вают из смеси хлороформ—этанол; т. пл. 247—250° (с разл.). Выход — 0,6 г (38%).

Обработка (I) эквимольным количеством пиррол-2-карбоновой кислоты в 20 мл этанола и 0,1 мл хлорной кислоты приводит к перхлорату 5,5'-дикарбокси-*ms*-(п-диметиламинофенил)-дипиррилметена-(2,2') (т. пл. 204—205°) — фиолетовые иглы, которые кристаллизуются из 95% этанола. Выход — 33%.

ЛИТЕРАТУРА

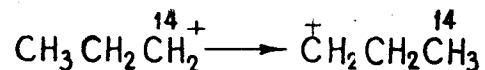
1. Герм. пат., 1059430 (1961).
2. L. Rappoport, S. Patai. J. Chem. Soc., **1962**, 731.
3. E. C. Kirby, D. H. Reid. J. Chem. Soc., **1960**, 494.
4. E. C. Kirby, D. H. Reid. J. Chem. Soc., **1961**, 3579.
5. Пат. США, 2652387; C. A. **48**, 9750 (1955).
6. I. Ogata, M. Okano, T. Ganke. J. Am. Chem. Soc., **78**, 2962 (1956).
7. K. Azuma, R. Hamaguchi, S. Kaji, E. Imoto. Kogyo Kagaku Zasshi, **81**, 409 (1958).
8. Герм. пат., 703005 (1941).
9. H. Burkett, F. Schultz, J. Cassady. J. Org. Chem., **26**, 2072 (1961).
10. K. Fukui, J. Oye, H. Kituno. Kore Kagaki dzassi, J. Chem. Soc. Japan, **62**, 1167 (1959).
11. G. Watanabe. Nippon Kagaku Zasshi, **80**, 1063 (1959).
12. M. Strell, S. Reindl. Arch. Pharm., **293/65**, 284 (1960).
13. G. Cauquil, H. Barrera, R. Barrera. Bull. Soc. Chim. France, **1955**, 550.
14. H. Burton, D. A. Munday. Chem. and Ind., **1956**, 816.
15. H. Burton, D. A. Munday. J. Chem. Soc., **1957**, 1727.
16. L. R. Morgan, R. Schunior. J. Org. Chem., **27**, 3696 (1962).

Глава X

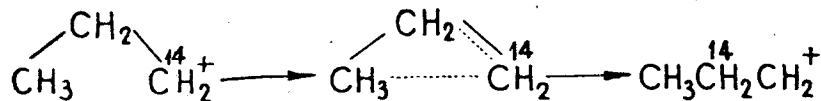
РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

В водных растворах хлорной кислоты часто проводится дезаминирование различных аминов азотистой кислотой, причем реакция в ряде случаев сопровождается изомеризацией промежуточных продуктов реакции—алкил-катионов [1—7].

Реутов и Шаткина [1—3], изучая дезаминирование меченого C^{14} пропиламина азотистой кислотой в присутствии хлорной кислоты, показали, что образующийся пропил-катион изомеризуется с миграцией иона водорода



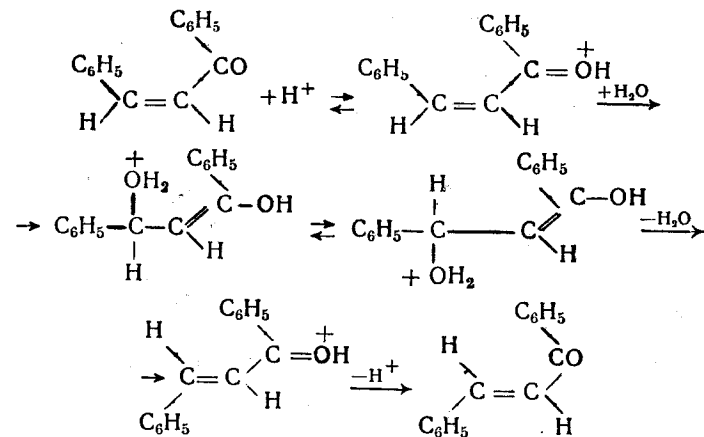
Это доказано тем, что выделенные пропиловый и изопропиловый спирты содержат C^{14} только в положениях 1 и 3. Тем самым авторы опровергли мнение Робертса и Хелмена [4], впервые осуществивших эту изомеризацию, о том, что в данном случае протекает скелетная перегруппировка



При дезаминировании 2-амино-6,6-диметилциклогексанона в разбавленной хлорной кислоте [7], наряду с 2,2-диметилциклопентанкарбоновой и 2,2-диметиладипиновой кислотами образуется нейтральная фракция, в которой установлено нали-

чие 3,3-диметил-2-кетобикало-(3,1,0)-гексана (46%) и 2,5,5-триметилциклопентен-2-она (23%).

Цис-бензальацетофенон в водной $HClO_4$ полностью изомеризуется в транс-бензальацетофенон при температуре 25—38° [8]. Авторы предлагают следующий механизм реакции

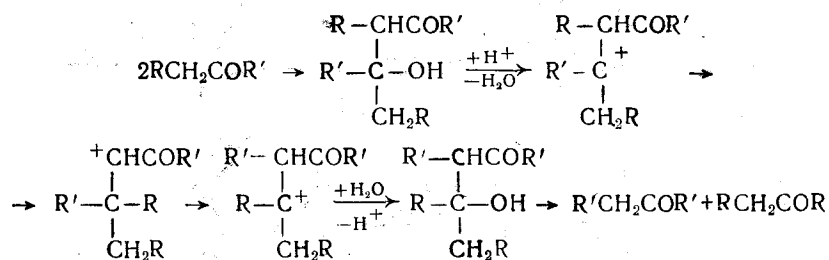


α -Фенилаллиловый спирт в разбавленной хлорной кислоте перегруппировывается в коричный спирт. Скорость перегруппировки пропорциональна концентрации хлорной кислоты в пределах 0,01—0,1 моля [9].

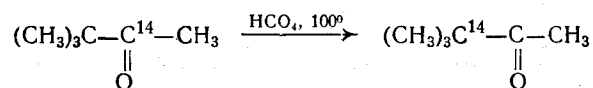
Изомерное превращение кетонов под действием кислых реагентов изучалось до недавнего времени с применением хлористого цинка [10, 11] и серной кислоты [12—18]. Однако в последние годы для этой цели успешно используется хлорная кислота. В некоторых случаях серная кислота и особенно хлористый цинк приводят к различным побочным реакциям (сульфирование, осмоление, образование воднорастворимых веществ); при применении хлорной кислоты эти явления не наблюдались. Впервые хлорная кислота, растворенная в уксусной кислоте, была использована для изучения изомерного превращения бензпинаколина [16], меченного по карбонильному углероду.

Диэтилкетон при нагревании на водяной бане в 70%-ной $HClO_4$ в течение 3 ч изомеризуется в метилпропилкетон (63%). В аналогичных условиях диизопропилкетон превращается в 3,4-диметилпентанон (70%) [19]. При обработке метилэтилкетона в 70%-ной $HClO_4$ (20—100°, 1—72 ч) образу-

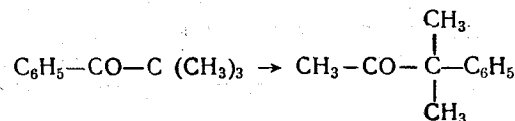
ются ацетон, пентанон-2, пентанон-3, гексанон-3. Аналогично из ацетона получены метилэтилкетон и окись мезитила, из пентанона-3—ацетон, метилэтилкетон, пентанон-2 и гексанон-3; гептанон-4 образует гексанон-3 и, вероятно, октанон. Во всех случаях, кроме указанных соединений, образуется ряд неидентифицированных соединений. Чем выше температура и больше время опыта, тем больше получается продуктов перегруппировки с тем же молекулярным весом. Авторы полагают, что найденная реакция диспропорционирования протекает путем сочетания альдольной конденсации с перегруппировкой иона карбония [20].



При нагревании пинаколиина в течение 3 ч в 70%-ной HClO_4 происходит установленное с помощью меченых атомов следующее превращение [21]



Залесская и Ремизова [22, 23] показали, что пивалофенон при встряхивании с 67%-ной хлорной кислотой (20°, 25 ч) практически нацело изомеризуется в 3-метил-3-фенилбутанон-2



Исследование этого превращения с пивалофеноном, меченным по карбонильному углероду C^{14} , позволило установить, что изомеризация протекает в двух направлениях: через неполный сложный эфир триметилфенилэтиленгликоля

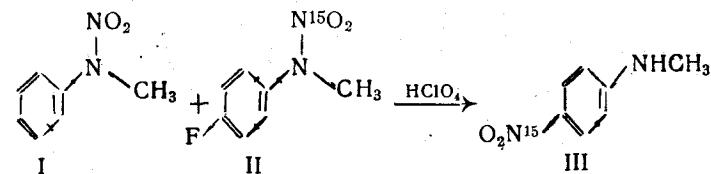
(на 60%) и через α -окись триметилфенилэтилена (на 40%). С применением 92%-ной серной кислоты [23] в подобных условиях пивалофенон возвращается в неизменном состоянии, а при длительном стоянии с серной кислотой при комнатной температуре (770 ч) кетон полностью переходит в растворимые в воде продукты.

Изомеризация пивалофенона в хлорной кислоте [23]

5 г пивалофенона и 5 мл 67%-ной хлорной кислоты были смешаны на холоду. После энергичного встряхивания при комнатной температуре (18–20°) в течение 25 ч жидкость расслоилась. После отделения нижнего водного слоя к верхнему было добавлено 15 мл воды. Заметно посветлевший после встряхивания с водой кетонный слой был отделен от воды, а водный слой дважды проэкстрагирован эфиром. Эфирные вытяжки были объединены с кетоном и высушены прокаленным сульфатом натрия. После отгонки эфира и перегонки в вакууме получено 4,81 г 3-метил-3-фенилбутанона-2. Т. кип. 93–94° при 8 мм, $n_D^{20} = 1,5100$. Выход—96,2%; семикарбозон—т. пл. 190°; 2,4-динитрофенилгидразон—т. пл. 151–152°.

Хлорная кислота также катализирует пинаколиновую перегруппировку [24, 25]. Изучение кинетики перегруппировки бензпинакона и окиси тетрафенилэтилена в растворе уксусной кислоты в присутствии хлорной позволило сделать вывод, что процесс образования бензпинаколина из бензпинакона протекает по двум не зависящим друг от друга направлениям: в результате непосредственной перегруппировки и за счет образования окиси и ее изомеризации [14].

Уайт и Гольден хроматографически и спектроскопически изучили продукты межмолекулярной перегруппировки смесей нитрамин (I и II) в присутствии хлорной кислоты



Найдено, что 20–30% от всего N^{15} , содержащегося в II, переходит в выделенный из продуктов п-нитро-N-метиланилин [26].

Ряд работ, проведенных с хлорной кислотой как катализатором, посвящен изучению механизма бензидиновой и семидиновой перегруппировок в ряду нафталина [27–31], кине-

тике декарбоксилирования 2,4,6-триоксибензойной [32] и уროновых [33] кислот, разложению гидроперекисей этилбензола [34], изопропилбензола [35], о- и п-хлоризопропилбензола [36], тетралина [37], циклогексана [38], 1-фенилциклогексана [39] и разложению азидов по реакции Шмидта [40].

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина. ДАН СССР, **133**, 606 (1960).
2. О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина: Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2038.
3. О. А. Реутов, Т. Н. Шаткина. Tetrahedron Letters, **1962**, 237.
4. J. Roberts, M. Halman. J. Am. Chem. Soc., **75**, 5759 (1953).
5. G. I. Karabatsos, C. E. Oizech. J. Am. Chem. Soc., **84**, 2838 (1962).
6. S. Mars, C. Marioric, R. Howard, R. John. J. Am. Chem. Soc., **83**, 3671 (1961).
7. O. A. Edwards, M. Lesage. Chem. and Ind., **1960**, 1107.
8. D. S. Noyce, W. A. Pryor, P. A. King. J. Am. Chem. Soc., **81**, 5, 423 (1959).
9. H. L. Goering, R. E. Dilgren. J. Am. Chem. Soc., **81**, 2566 (1959).
10. A. Favorsky, A. Tciligareu. Compt. rend., **182**, 221 (1926).
11. Т. Е. Залеская. ЖОХ, **16**, 1813 (1946).
12. A. Bergmann, Schuchardt. Lieb. Ann., **487**, 234 (1931).
13. H. D. Zook, W. E. Smith, J. L. Greane. J. Am. Chem. Soc., **79**, 4486 (1957).
14. H. D. Zook и сор. J. Am. Chem. Soc., **79**, 4436 (1957).
15. T. S. Rothrod, A. Fry. J. Am. Chem. Soc., **80**, 4349 (1958).
16. A. Fry, W. Z. Carrick, C. T. Adkins. J. Am. Chem. Soc., **80**, 4743 (1958).
17. S. Barton, F. Morton, C. R. Porter. Nature, **169**, 373 (1952).
18. L. Greene, D. H. Zook. J. Am. Chem. Soc., **80**, 3629 (1958).
19. A. Fry, B. Eberhardt, Ikuo Ookuni. J. Org. Chem., **25**, 1252 (1960).
20. Ikuo Ookuni, A. Fry. Tetrahedron Letters, **1962**, 989.
21. C. Davis, A. Fry. Chem. and Ind., **1960**, 227.
22. Т. Е. Залеская, Т. Б. Ремизова. ЖОХ, **33**, 1702 (1963).
23. Т. Е. Залеская, Т. Б. Ремизова. ЖОХ, **33**, 3802 (1963).
24. J. F. Duncan, K. R. Lynn. J. Chem. Soc., **1956**, 3512.
25. H. Gebhart, K. Adams. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3925 (1954).
26. W. N. White, J. T. Golden. Chem. and Ind., **1962**, 138.
27. D. V. Bauthorpe, E. D. Hughes, C. Ingold. J. Chem. Soc., **1962**, 2386.
28. D. V. Bauthorpe, E. D. Hughes. J. Chem. Soc., **1962**, 2402.
29. D. V. Bauthorpe. J. Chem. Soc., **1962**, 2407.
30. D. V. Bauthorpe. J. Chem. Soc., **1962**, 2413.
31. D. V. Bauthorpe, E. D. Haghies, C. Ingold. J. Chem. Soc., **1962**, 2418.
32. W. M. Schubert, J. D. Gardner. J. Am. Chem. Soc., **75**, 1401 (1953).

33. D. M. W. Anderson, S. Garbutt. J. Chem. Soc., **1963**, 3204.
34. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nuderberg. J. Org. Chem., **16**, 128 (1951).
35. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nuderberg. J. Org. Chem., **15**, 748 (1950).
36. T. Mazongki, Z. Kulicki. Roczn. Chem., **34**, 1585 (1960).
37. M. S. Kharasch, J. G. Burt. J. Org. Chem., **16**, 150 (1951).
38. Англ. пат. 716820; C. A. **49**, 14027 (1955).
39. I. Nakamura, V. Omote. Kogio Kagaku Zasshi, **65**, 1271 (1962).
40. W. Pritzkow, G. Mahler. J. prakt. Chem., **8**, № 5-6, 314 (1959).

Глава XI

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Целенаправленное применение хлорной кислоты для синтеза гетероциклических соединений началось лишь в последние годы, однако отдельные разрозненные работы по синтезу некоторых гетероциклов были опубликованы значительно раньше.

Хотя количество экспериментальных данных о применении хлорной кислоты для получения ароматических соединений гетероциклического ряда пока еще сравнительно невелико, полученных результатов вполне достаточно для того, чтобы должным образом оценить большие возможности, связанные с использованием этого катализатора в химии гетероциклических соединений.

1. СПОСОБЫ СИНТЕЗА ПИРИЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

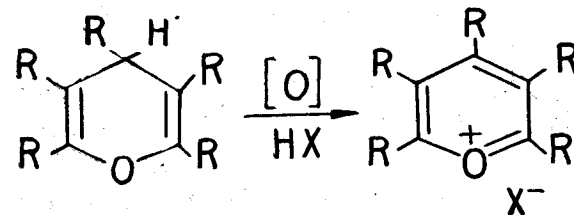
Особенно хорошие результаты и широкие перспективы дает применение хлорной кислоты для синтеза разнообразных пирилевых и бензопирилевых солей, так как хлорная кислота является эффективным катализатором и конденсирующим средством в реакциях синтеза солей пирилия, а последние легко выделяются и очищаются в виде стабильных перхлоратов. Известные в настоящее время способы получения пирилевых солей, связанные с применением в качестве катализатора или конденсирующего средства хлорной кислоты, могут быть отнесены к одному из трех общих способов синтеза: а) синтез из соединений, содержащих ядро пирана; б) реакции ацилирования олефинов и других непредельных соединений; в) реакции конденсации карбонильных соединений.

Вместе с тем даже в последних обзорах и монографиях [1—6], посвященных химии гетероциклических соединений, ме-

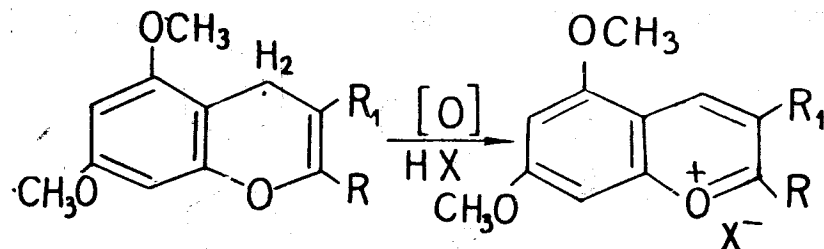
тоды синтеза и свойства пирилевых солей рассматриваются весьма поверхностно.

а) Синтез из соединений, содержащих пирановое кольцо.

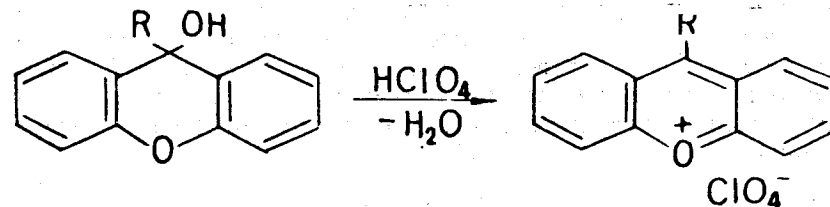
Известно [7], что арильные производные пирана при действии сильных минеральных кислот в присутствии окислителей отщепляют гидрид-ион с образованием пирилевых солей



В присутствии воды и кислот хромены в результате окисления и диспропорционирования могут превращаться в соли бензопирилия [8, 9], а ксантены — в соли ксантилия [9]

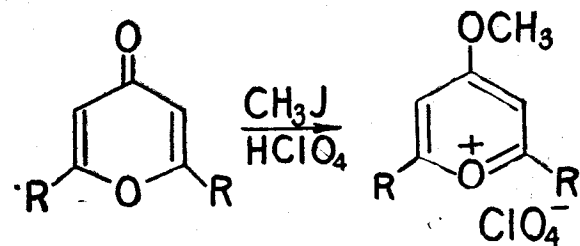


Еще более легко происходит образование пирилевого цикла при действии минеральных кислот на хроменолы и ксантгидролы. Так, например, при обработке ксантгидрола и его производных хлорной кислотой в уксусном ангидриде с хорошим выходом образуются соли ксантилия [10, 11]



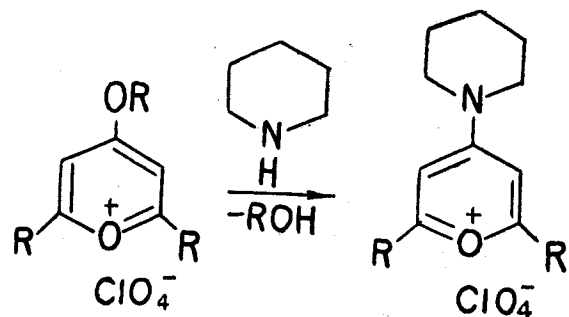
Этим способом, например, Рид и Шонхер из 9-фенилэтинилксантгидрола получили перхлорат 9-фенилэтинилксантилия [12].

Легкодоступные 2,6-диметилпирон-4, 2,6-дифенилпирон-4 и 2,4-диметилпирон-2 при алкилировании метилйодидом или диметилсульфатом с последующей обработкой хлорной кислотой образуют перхлораты 4(2)-алкоксипирилия [13]



Метоксильная группа в положении 4 пирилевого кольца легко заменяется на этоксильную уже при кристаллизации соли из этанола.

При действии первичных и вторичных аминов (пиперидин, морфолин и др.) на соли 2,6-диалкил-2-алкоксипирилия происходит замена алкоксильной группы на алкиламиногруппу [14]



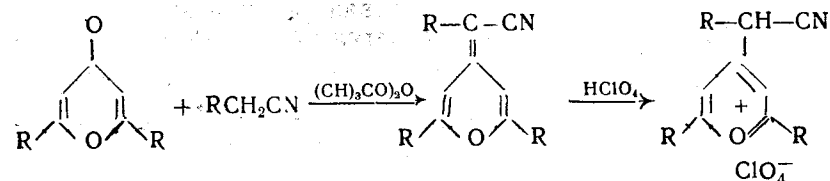
Из 2,6-дизамещенных пиранов-4 при действии магнийорганических соединений и затем хлорной кислоты можно синтезировать 2,4,6-тризамещенные пирилевые соли с различными заместителями в положении 4 пирилевого ядра [13, 15]. Этим же путем при взаимодействии пирана-4 с метилмагниййодидом был получен с хорошим выходом перхлорат 4-метилпирилия [16].

Перхлорат 2,6-диметил-4-трет-бутилпирилия [18]

К 22 г (0,92 г·моля) активированного йодом магния прибавляют постепенно раствор 80 г (0,87 г·моля) трет-бутилхлорида в 120 мл абсолютного эфира и приготавливают обычным способом реактив Гриньяра.

Отдельно готовят раствор 50 г (0,4 г·моля) 2,6-диметилпирана-4 в 1 л сухого анизола и прикапывают в него полученный реактив Гриньяра; при этом температура смеси поднимается на 25° и раствор окрашивается в красный цвет. Раствор при перемешивании выливают в 1 л охлажденной до -10° 20%-ной хлорной кислоты, перемешивают в течение 2 ч, кристаллы пирилевого соли отфильтровывают, промывают спиртом, эфиром и высушивают. Выход — 52 г (49%), т. пл. 220—221°.

Аналогичным образом в присутствии уксусного ангидрида или других дегидратирующих агентов реагируют дизамещенные пираны-(4) с различными нуклеофильными соединениями (диметиланилином [17], динитрилом малоновой кислоты, циануксусным эфиром [18] и т. п.), образуя замещенные соли пирилия



Более подробные сведения о превращении пиранов в пирилевые соли приведены в недавнем обзоре Димрота [18].

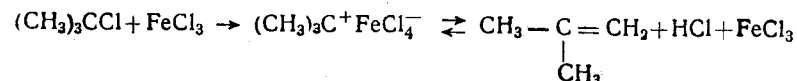
б) Реакции ацилирования олефинов и других непредельных соединений

Данные о втором из указанных способов, открытом почти одновременно Балабаном и Неницеску [19, 20], а также Прейлом и Уитером [21, 22] в 1959 г., систематизированы в обстоятельном обзоре румынских исследователей [23].

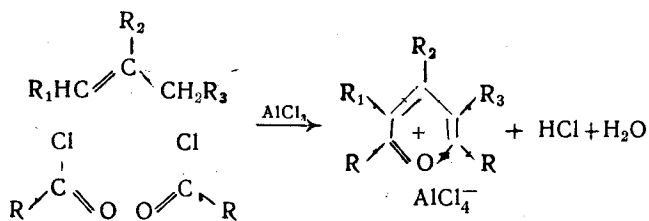
Как хорошо известно, при ацилировании олефинов в присутствии обычных катализаторов (AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , HClO_4 , комплексы BF_3 и др.) по реакции И. Л. Кондакова [24] образуются α , β -непредельные кетоны. Однако, как показано в недавних работах [20, 25—27], в этой реакции наряду с α , β -непредельными кетонами получают пирилевые соли, которые благодаря растворимости в воде в течение долгого времени оставались незамеченными.

Изучая карбонилирование трет-бутилхлорида окисью углерода в присутствии хлорного железа, Балабан и Неницеску [19] в продуктах реакции наряду с триметилуксусной кислотой и трет-бутилизообутенилкетонам обнаружили небольшое количество кристаллического продукта (~3%), который

оказался тетрахлорферратом 2,6-ди-трет.-бутил-4-метилпири-
лия. Из этого исследования был сделан правильный вывод о
том, что пирилиевая соль образуется из изобутилена, который
получается при разложении нестабильного карбониевого
иона—тетрахлорферрата трет.-бутила



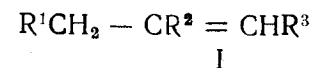
При бисацилировании олефина хлорангидридом триметил-
уксусной кислоты и последующей циклизации возникающего
в процессе реакции 1,5-дикетона получается пирилиевая соль.
В связи с этим, детально исследовав реакции ацилирования
ряда олефинов (изобутилен, α -метилстирол, 1,2-дифенилпро-
пен и др.) избытком хлорангидридов кислот в присутствии
хлористого алюминия, Балабан и Неницеску [20] разработали
простой и оригинальный способ синтеза замещенных пири-
лиевых солей, получаемых с выходом 20—40%



Образующиеся в процессе реакции пирилиевые соли выделя-
лись путем осаждения их из водного раствора в виде труд-
норастворимых перхлоратов, хлорплатинатов, рейнекатов или
переводились действием аммиака в соответствующие пириди-
новые основания.

Прейл и Уитер [22] показали, что при ацилировании оле-
финов (изобутилен, 2-метил-бутен-1, пентен-1, α -метилстирол
и др.) большим избытком уксусного или пропионового ангид-
рида в присутствии молярных количеств 72%-ной хлорной
кислоты могут быть получены три- и тетразамещенные пи-
рилиевые соли с выходом 25—50%. Строение пирилиевых со-
лей было установлено путем превращения их в соответствую-
щие производные пиридина, которое легко протекает при об-
работке солей водным аммиаком или ацетатом аммония в
растворе уксусной кислоты.

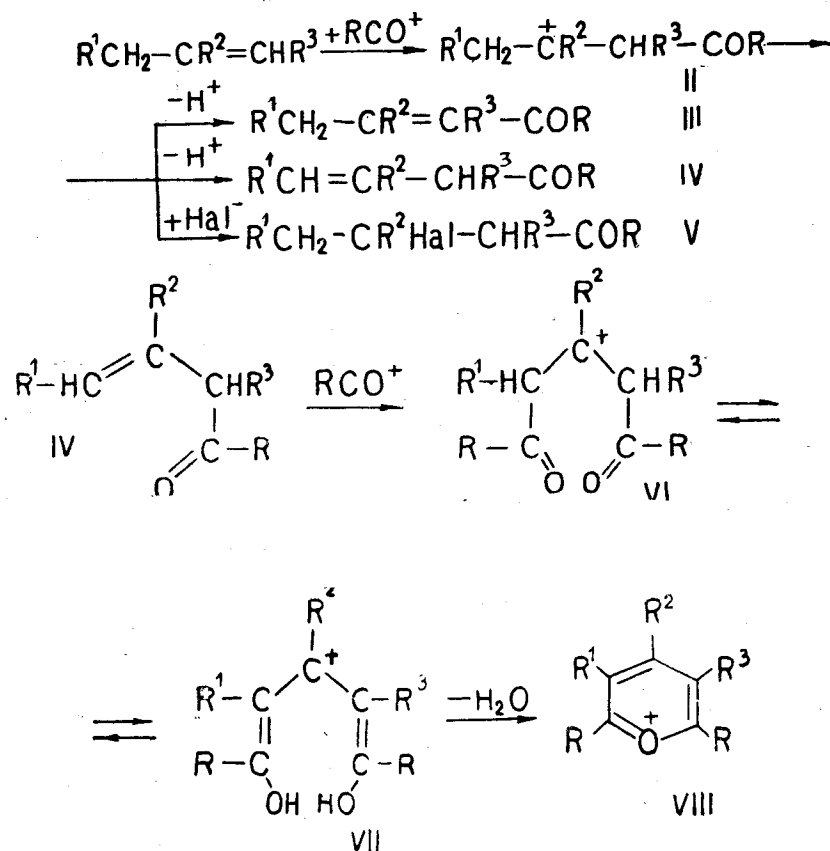
Указанная реакция является, очевидно, общим способом
синтеза пирилиевых солей из непредельных соединений, содер-
жащих пропенильную группировку общей формулы (I)



где

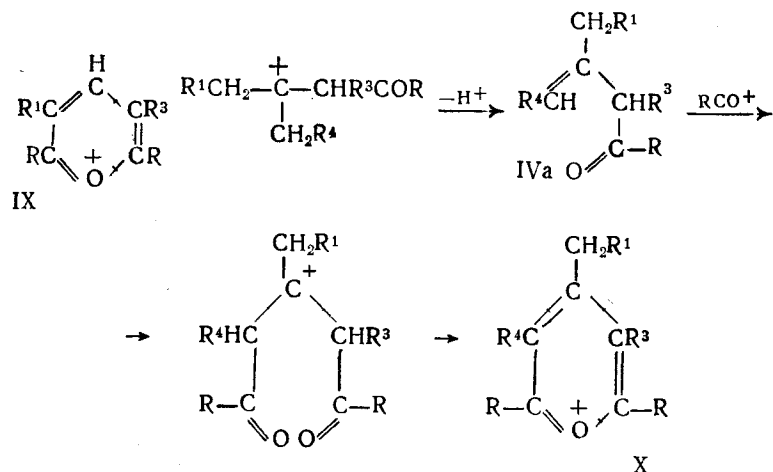
R^1, R^2 и $\text{R}^3 = \text{H}, \text{Alk}$ или Ar .

Механизм реакции бисацилирования олефинов был обсуж-
ден в серии работ по синтезу пирилиевых солей [23, 27, 28] и
может быть представлен следующей схемой



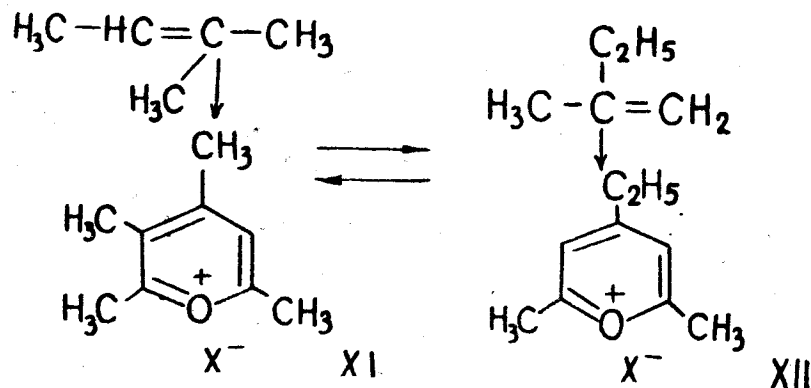
В соответствии с приведенной схемой первая стадия реакции состоит в присоединении ацилиевого катиона к непредельному соединению (I) с образованием карбониевого иона (II). Карбкатион (II) стабилизируется путем отщепления протона, превращаясь в α , β - (III) или β , γ -непредельный кетон (IV), либо присоединением галоид-аниона, образуя в последнем случае β -галоидзамещенный кетон (V) (если ацилирование проводится галоидангидридом кислоты). Так как в образующемся в процессе реакции β , γ -непредельном кетоне (IV) двойная связь не находится в сопряжении с карбонильной группой, то он легко взаимодействует со второй молекулой ацилиевого катиона, превращаясь в дикарбонильное соединение (VI), которое через енольную форму (VII) с отщеплением молекулы воды циклизуется в пирилиевый катион (VIII). Предложенный механизм получил недавно дополнительное подтверждение в работе по бисацетилированию олефинов

$\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{O}^+$ [29]. В том случае, когда $\text{R}^2 = \text{H}$, образуется лишь один изомер пирилевой соли (IX). Когда же $\text{R}^2 = \text{CH}_2\text{R}^4$, может получиться два изомера: пирилевый катион (VIII), получающийся по вышеприведенной схеме, и изомерный ему катион (X), образующийся по реакции



Выход изомеров (VIII) и (X) определяется, очевидно, количественным соотношением получающихся в процессе реакции непредельных кетонов (IV) и (IVa), а также термодинамическими и кинетическими факторами. Действительно, при

бисацилировании 2-метилбутена-2, трет.-амилхлорида или трет.-амилового спирта хлористым ацетилем или уксусным ангидридом в присутствии различных катализаторов (AlCl_3 , FeCl_3 , SbCl_5 , TiCl_4 , ZnCl_2 , H_2SO_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и HClO_4) с выходом 8—60% были выделены соответствующие соли 2,3,4,6-тетраметил-(XI) и 2,6-диметил-4-этилпирилия (XII) или их смесь, разделяемая дробной кристаллизацией [25, 26].



Исследование пиридиновых оснований, полученных из пирилевых солей методом газовой хроматографии, показало, что при бисацилировании трет.-амилхлорида в присутствии сильных кислот Льюиса (AlCl_3 или SbCl_5) образуется лишь один изомер пирилевой соли (XII). Ацилирование в присутствии более слабых кислот Льюиса (FeCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 , $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) и сильных минеральных кислот (HClO_4 и H_2SO_4) приводит к получению смеси изомеров с преобладанием (XI) [26]. Чистый изомер (XI) с небольшим выходом получается при ацилировании 2-метилбутена-2 в присутствии BeCl_2 [30]. Приведенные данные наглядно подтверждают существенное влияние природы катализатора на направление протекания реакции.

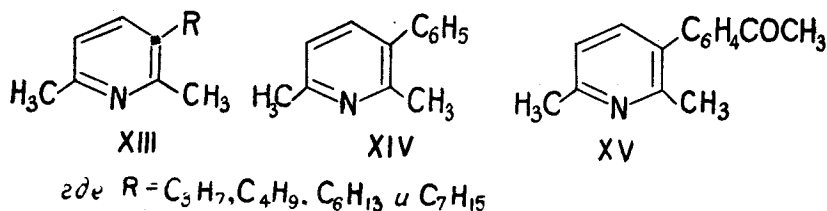
Весьма высокий выход пирилиевых солей (60%) наблюдается при использовании в качестве катализатора реакции хлорной кислоты [25, 26].

Как и следовало ожидать, при ацетилировании, пропионировании и бензоилировании незамещенного пропилена (простейшего непредельного соединения, способного превращаться при бисацелировании в пирилеевую соль) образуются 2,6-

дизамещенные пирилевые соли с невысоким выходом (0,5—5,7%) [31].

Балабан и Неницеску [20, 25, 26], а также Прейл и Уитер [27] подробно исследовали реакцию ацилирования ряда олефинов и других непредельных соединений уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты и других катализаторов. Этим способом были получены: из изобутилена—перхлорат 2,4,6-триметилпирилия (78%), из пентена-1—перхлорат 3-этил-2,6-диметилпирилия (30%), из 3-этилпентена-2—перхлорат 4-этил-2,3,5,6-тетраметилпирилия (69%), из α -метилстирола—перхлорат 2,6-диметил-4-фенилпирилия (28%) и некоторые другие пирилевые соли. Ввиду того что при ацилировании некоторых олефинов (пентен-2, 4-метилпентен-1 и др.) образуются трудно кристаллизующиеся пирилевые соли, последние переводились в соответствующие замещенные пиридины [27].

Дуленко и Дорофеев [32] провели исследование реакции бисацелирования высших олефинов (гексен-1, гептен-1, нонен-1 и дещен-1), но в этом случае не удалось выделить в виде перхлоратов хорошо растворимые в реакционной смеси и трудно кристаллизующиеся пирилевые соли. Однако после обработки реакционной смеси аммиаком были получены соответствующие труднодоступные 2,6-диметил-3-алкилпиридины (XIII) с выходом 23—42%



Полученный указанным путем из гептена-1 2,6-диметил-4-бутилпиридин и другие алкилпиридины могут, по-видимому, найти применение для синтеза гомологов фузариновой кислоты.

2,6-Диметил-3-н-бутилпиридин [32]

9,8 г (0,1 г·моля) гептена-1 смешивают с ранее приготовленным раствором 14 г (0,1 г·моля) 72%-ной хлорной кислоты в 55 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильни-

ком в течение 1 ч, после чего выливают в 50 мл холодной воды. При охлаждении раствор постепенно подщелачивают концентрированным аммиаком до тех пор, пока среда не станет слабощелочной. Смесь дважды экстрагируют бензолом и пиридин дважды извлекают из бензольного раствора встряхиванием с 10%-ной соляной кислотой. При подщелачивании солянокислого раствора избытком едкого натра выделяется 2,6-диметил-3-н-бутилпиридин, который экстрагируется эфиром. Эфирный экстракт высушивают над плавленными едким кали, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 221—223°. Выход продукта—4,9 г (30%); пикрат—с т. пл. 103—104°.

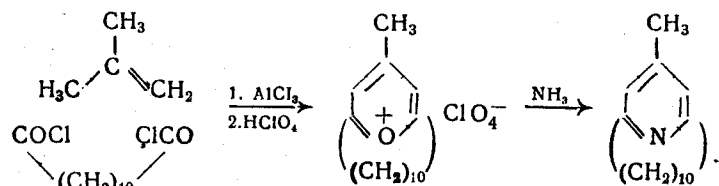
При ацелировании аллилбензола в присутствии хлорной кислоты также не удалось выделить пирилевых солей в кристаллическом состоянии, но при обработке конечного продукта аммиаком были получены 2,6-диметил-3-фенилпиридин (XIV) и 3-п-ацетилфенил-2,6-диметилпиридин (XV) [33].

В результате ацелирования 2-метилпропенилбензола (CH₃COC1+AlCl₃) после обычной обработки был выделен в небольшом количестве 2,6-диметил-4-бензилпиридин [34].

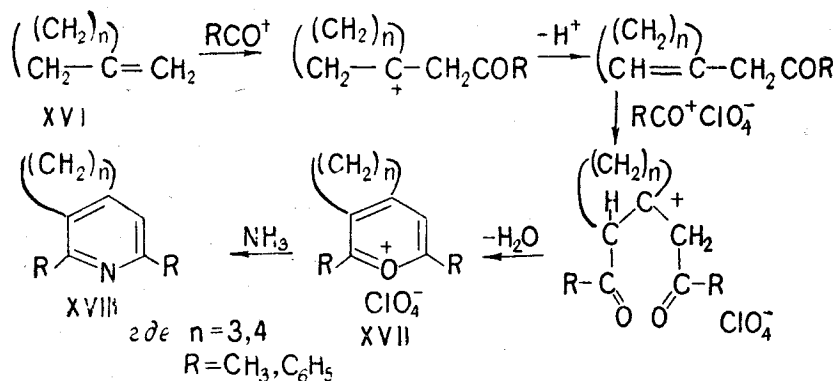
Следует отметить, что структура олефина оказывает существенное влияние на протекание реакции бисацелирования и выход пирилевых солей. Наилучшие результаты здесь получаются при ацилировании ди- и триалкилзамещенных пропен-ов, а также средних членов ряда α -олефинов, содержащих активированную двойную связь. При введении одного-двух арильных остатков в молекулу пропена выход пирилевых солей заметно снижается. В то же время попытки синтеза пирилевых солей из олефинов с пассивированной двойной связью (1,2,3-трифенилпропен и метилметакрилат) оказались безуспешными [23]. Не удалось также синтезировать пирилевые соли при ацелировании аллилгалогенидов и моментально полимеризирующегося в условиях реакции изопрена [35].

Олефины с разветвленной цепью (изобутилен и 2-метилбутен) при действии большого избытка хлорангидрида кислоты и хлористого алюминия могут подвергаться триацелированию с образованием винилогов пирона, например 2,6-диметил-4-ацетонилиденпирана [36].

Интересный случай интрамолекулярного бисацелирования наблюдали Балабан, Гавэт и Неницеску [37], когда при действии дихлорангидрида 1,10-декадикарбоновой кислоты и AlCl₃ в нитрометане на изобутилен они получили в виде перхлората бициклическую 4-метил-2,6-декаметилпирилевою соль, которую превратили в соответствующий пиридин, изомерный природному мускопиридину

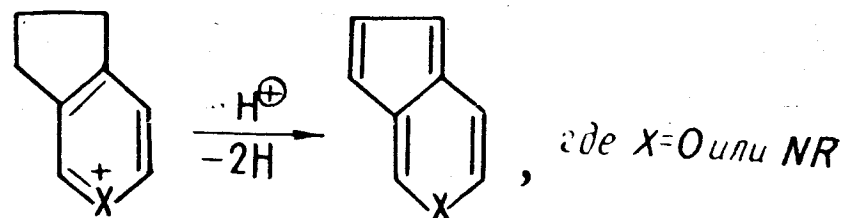


Балабан и Неницеску провели весьма интересную работу по бисацилированию метиленикклоалкенов (XVI) [38]. В этом случае также не удалось выделить образующиеся при реакции пирилиевые соли (XVII), но после обработки смеси аммиаком были получены 2,6-дизамещенные пиридины, конденсированные с циклоалкеновыми ядрами (XVIII), с выходом 18—25%

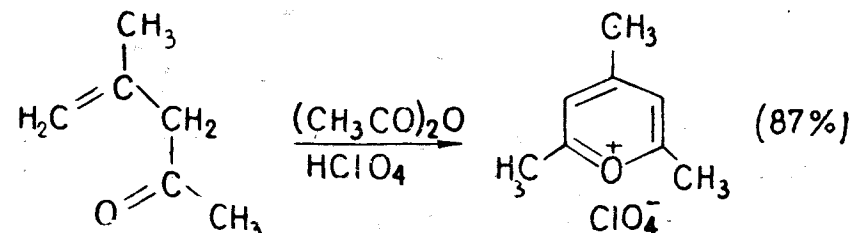


Строение 1,3-диметил-5,6,7,8-тетрагидрохинолина, полученного этим способом из метиленикклогексана ($n=4$), было доказано путем дегидрирования его до известного 1,3-диметилизохинолина. При ацилировании 1-метилциклогексена, изомерного (XVI) ($n=4$), в присутствии хлорной кислоты Прейл и Уитер получили перхлорат 1,3-диметил-5,6,7,8-тетрагидро-2-бензопирилия (XVII) ($n=4$) с выходом 30% [27].

Значительный интерес представляют синтезированные недавно [38] пирилиевые соли, конденсированные с циклопентеновым ядром ($X=O$), так как они и получающиеся из них четвертичные пиридиниевые соли ($X=NR$) могут быть использованы как исходные продукты для синтеза псевдозуленов



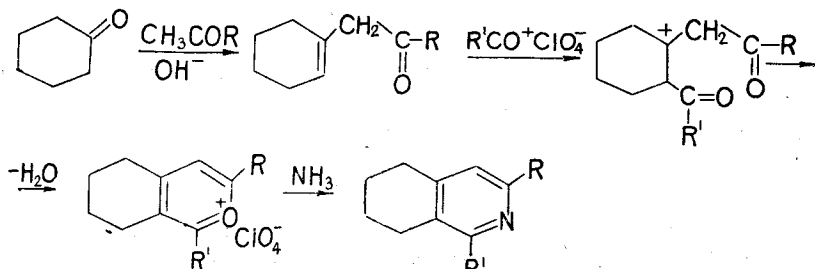
Как и следовало ожидать, β , γ -непредельные кетоны (например, 4-метилпентен-4-он-2), которые являются промежуточными продуктами в реакции бисацилирования олефинов, образуют в указанных условиях пирилиевые соли с прекрасным выходом [27]



Согласно приведенной схеме, реакция бисацилирования олефинов протекает через промежуточную стадию образования β , γ -непредельных кетонов. В связи с этим Дорофеев, В. Дуленко и Л. Дуленко исследовали реакцию ацилирования легкодоступных β , γ -непредельных кетонов, полученных при щелочной конденсации циклогексанона с метилкетонами, ангидридами и хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии 70%-ной хлорной кислоты [39—42]. Исходные продукты кротоновой конденсации циклогексанона с метилкетонами (ацетон, пинаколин, ацетофенон, п-метоксиацетофенон, 3,4-диметоксиацетофенон, α -ацетотниенон, 2-метил-5-ацетилфуран), как показано рядом исследователей, существуют в виде двух изомерных форм с эндо- и экзоциклической двойной связью, причем для продукта конденсации ацетофенона это равновесие на 72% смещено в сторону циклогексенилацетофенона.

Реакция ацилирования циклогексенилкетонных ацилперхлоратами позволяет получить с высоким выходом (70—90%) перхлораты 1-алкил(аралкил)-3-алкил(арил, гетерил)-5,6,7,8-тетрагидро-2-бензопирилия, которые при обработке аммиаком количественно превращаются в соответствующие трудно-

доступные производные 5, 6, 7, 8-тетрагидроизохинолина по реакции



где $R = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3, \text{C}_6\text{H}_5; n\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3, \text{ и др.}$

$R' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \text{ и др.}$

При использовании в качестве ацилирующих агентов ангидридов алифатических кислот реакция протекает очень быстро с образованием кристаллических пирилевых солей, выделяющихся из реакционной смеси через несколько минут после смешения компонентов [40—42].

Перхлорат 1-метил-3-фенил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-2-бензопирилия [41]

К 6 г (0,03 моля) циклогексенацетофенона приливают свежеприготовленную при охлаждении льдом смесь 15 мл (0,15 моля) уксусного ангидрида и 4,3 г (0,03 моля) 70%-ной хлорной кислоты, энергично перемешивают и оставляют при комнатной температуре. Через 10—15 мин, когда реакционная смесь охладится и выделятся кристаллы пирилевой соли, добавляют 20—30 мл эфира, осадок отфильтровывают и тщательно промывают смесью ацетона и эфира (1:4). Получают 7,5 г (90%) перхлората 1-метил-3-фенил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-2-бензопирилия с т. пл. 198—200° (из спирта).

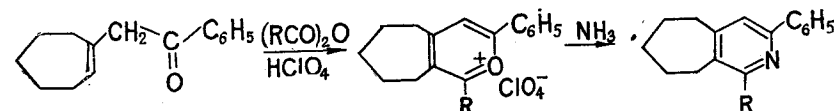
1-Метил-3-фенил-5, 6, 7, 8-тетрагидроизохинолин

В суспензию 10 г перхлората 1-метил-3-фенил-5, 6, 7, 8-тетрагидро-2-бензопирилия в *n*-пропиловом спирте пропускают до насыщения сухой газобразный аммиак, смесь в течение нескольких минут слабо подогревают на водяной бане. Выделившийся при охлаждении перхлорат аммония отфильтровывают, а фильтрат разбавляют водой. 1-Метил-3-фенил-5, 6, 7, 8-тетрагидроизохинолин, выделившийся в виде масла и затвердевающий при стоянии, отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход количественный. После перекристаллизации из петroleйного эфира продукт получают в виде бесцветных прозрачных игл с т. пл. 76—77°, т. кип. 193°/7 мм.

Так как 5, 6, 7, 8-тетрагидроизохинолины представляют собой малоизученный класс соединений вследствие того, что их

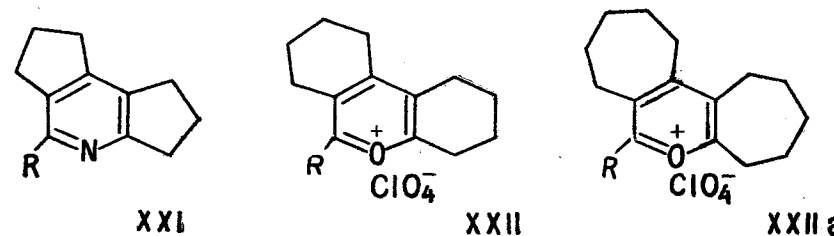
синтез является многостадийным и весьма трудоемким [43], предложенный способ может быть, по-видимому, наиболее удобным для получения 1,3-дизамещенных изохинолинов, гидрированных в ароматическом ядре. В связи с тем что производные изохинолина обладают высокой физиологической активностью, серия синтезированных хлоргидратов 1-алкил-3-фенил-5, 6, 7, 8-тетрагидроизохинолинов испытывалась на бактерицидную активность в лаборатории микробиологии биоинститута Ростовского университета. Как показали испытания, синтезированные образцы проявляют значительную активность против представителей грамотрицательной бактериальной группы (*Bact. prodigiosum*), гноеродных стафилококков (*Staph. aureus*), бациллярной группы (*Bact. mycoides*) и сарцин.

Жданов, Дорофеенко и Палчков изучили также реакцию ацилирования циклогептилиденацетофенона, который легко и с хорошим выходом (50—55%) образует соли 2-алкил-6-фенил-3,4-циклогептенопирилия, превращающиеся при обработке аммиаком в 2-алкил-6-фенил-3,4-циклогептенопиридины [44]



Продукты автоконденсации циклических кетонов также представляют собой смесь α, β - и β, γ -непредельных кетонов и пригодны для получения пирилевых солей и пиридинов по описанному способу [35, 44].

При ацилировании циклопентилиденциклопентанона соли пирилия в чистом виде выделить не удалось, но при обработке реакционной смеси аммиаком с выходом 35—40% были получены 2-алкил-3, 4, 5, 6-бис-триметиленпиридины (XXI). Полученные препараты по своему строению являются в некото-



ром отношении аналогами недавно выделенного японскими исследователями алкалоида актинидина [45].

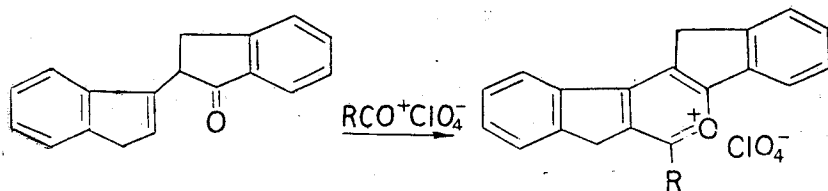
Сравнительно низкий выход 2-алкил-3, 4, 5, 6-бис-триметилпиридинол можно объяснить тем, что изомеризация циклопентилденциклопентанона в циклопентенилциклопентанон затруднена в связи с напряжением пятичленного кольца.

2-Метил-3, 4, 5, 6-бис-триметилпиридин

К 15 г (0,1 г. моля) циклопентилденциклопентанона при перемешивании приливают смесь 40 г (0,4 г. моля) уксусного ангидрида и 4 мл (0,04 г. моля) 70%-ной хлорной кислоты. Через час к реакционной смеси добавляют 100 мл воды и постепенно при перемешивании приливают избыток концентрированного водного раствора аммиака. Органический слой экстрагируют эфиром, а эфирный экстракт взбалтывают с 40 мл 10%-ной соляной кислоты. Солянокислый раствор отделяют, промывают эфиром, подщелачивают едким кали, а выделившийся пиридин экстрагируют эфиром. После разгонки эфирного экстракта получают 5,2 г (30%) пиридина с т. кип. 276—278°; пикрат — т. пл. 137°.

Продукты кротоновой конденсации циклогексанона и циклогептанона легче изомеризуются в β , γ -непредельные кетоны, которые при ацилировании образуют с высоким выходом (75—85%) соли 2-алкил-3, 4, 5, 6-бис-тетраметилпирилия (XXII) и 2-алкил-3, 4, 5, 6-бис-пентаметилпирилия (XXIIa). Последние при обработке аммиаком с высоким выходом превращаются в неописанные ранее 2-алкил-3, 4, 5, 6-бис-пентаметилпиридины.

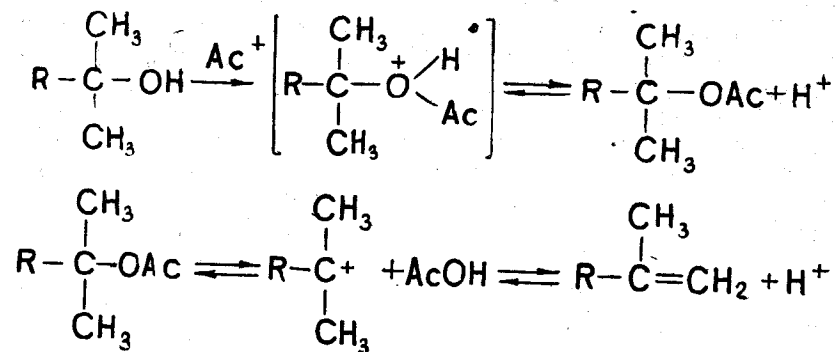
При ацилировании 1-инденилинданона ангидридами алифатических кислот в присутствии 70%-ной хлорной кислоты получаются с высоким выходом (87—92%) соли 2-алкил-[3, 4, 5, 6]-бис-(индено)-пирилия [44, 46]



Приведенные здесь результаты свидетельствуют о том, что на основе циклических β , γ -непредельных кетонов могут быть легко синтезированы разнообразные пирилиевые соли, конденсированные с циклоалкеновыми ядрами, которые можно использовать для получения ряда труднодоступных пиридинов и изохинолинов, аналогов алкалоидов изохинолинового

ряда с гидроароматическим циклом и других ароматических соединений.

Как было показано Прейлом [21, 27], при действии небольших количеств хлорной кислоты на смесь третичного бутилового спирта и уксусного ангидрида образуется изобутилен с выходом 25%. В аналогичных условиях из трет.-амилового спирта получается 51% олефина, состоящего главным образом (на 93—97%) из 2-метилбутена-2 и небольшого количества 2-метилбутена-1 [21]. Образование олефинов из третичных спиртов, очевидно, связано с тем, что образующиеся ацетаты в условиях реакции находятся в состоянии равновесия с третичными карбониевыми ионами, которые постепенно переходят в олефины с элиминированием протона по реакции



В соответствии с приведенной схемой при ацетилировании трет.-бутилового спирта в присутствии молярных количеств хлорной кислоты [21, 26, 27, 47] или других кислотных катализаторов [25] конечным продуктом реакции является перхлорат 2, 4, 6-триметилпирилия, получаемый с высоким выходом (55—75%). Этот же продукт получается с выходом 72% при ацетилировании диацетонового спирта [27], который, в условиях реакции превращается, по-видимому, в β , γ -непредельный кетон, легко образующий пирилиевую соль.

Перхлорат 2, 4, 6-триметилпирилия [26]

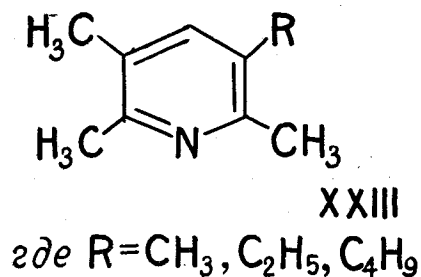
К смеси, состоящей из 2 молей безводного трет.-бутилового спирта и 10 молей уксусного ангидрида, охлажденной до -10° , осторожно при перемешивании небольшими порциями добавляют 1,75 моля 70%-ной хлорной кислоты. Температура смеси вскоре возрастает до 90—100° и поддерживается в этих пределах путем охлаждения и регулированием скорости

прибавления хлорной кислоты. После прибавления катализатора смесь нагревают в течение 2 ч при 100° и охлаждают. Выделяющийся кристаллический перхлорат 2,4,6-триметилпирилия отфильтровывают, промывают смесью уксусной кислоты с эфиром, затем эфиром и высушивают на воздухе. Выход неочищенного продукта — 205—215 г (53—57%). После кристаллизации из 1,5 л воды, содержащей 5 мл 70%-ной хлорной кислоты, получают 200—205 г пирилевой соли с т. пл. 244°.

Трет.-амиловый спирт в тех же условиях образует с хорошим выходом (60%) смесь пирилевых солей [21, 25, 27], состоящую из перхлоратов 2,3,4,6-тетраметилпирилия (79%) и 2,6-диметил-4-этилпирилия (21%). Бисацилирование диметилбензилкарбинола приводит к образованию перхлората 2,4,6-триметил-3-фенилпирилия [34], а из диметилфенилкарбинола получен перхлорат 2,6-диметил-4-фенилпирилия [37].

Исследуя реакцию ацилирования вторичных спиртов в присутствии хлорной кислоты, Дорофеев, Дуленко и Коваленко [35, 48] обнаружили, что процесс сопровождается медленной дегидратацией спиртов до соответствующих олефинов, которые далее диацилируются с образованием пирилевых солей, переводимых аммиаком в соответствующие пиридины. Этим способом из изопропанола был получен 2,6-лутидин (11%), а из бутанола-2—2,3,6-коллидин (15%).

Другие вторичные спирты (пентанол-2, гексанол-2 и октанол-2) образуют труднодоступные 2,3,5,6-тетразамещенные пиридины (XXIII) с выходом 27—30%.



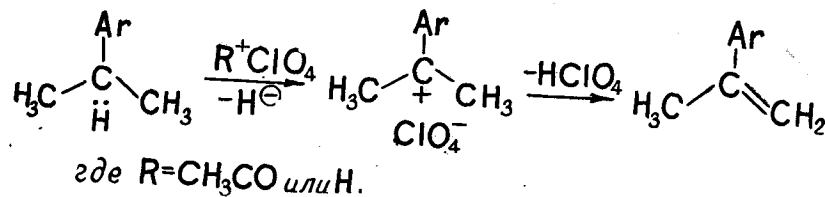
2,3,5,6-Тетраметилпиридин [48]

К 0,1 г. моля пентанола-2 осторожно при охлаждении и перемешивании приливают смесь 0,1 г. моля 70%-ной хлорной кислоты в 0,55 г. моля уксусного ангидрида, после чего реакционную смесь нагревают в течение 1 ч на кипящей водяной бане, охлаждают, добавляют 50—70 мл воды и затем медленно приливают концентрированный раствор аммиака до сильной щелочной реакции. Органический слой отделяют, водный раствор экст-

рагируют бензолом и отделяют пиридин от примесей экстракцией 10%-ной соляной кислотой. После добавления к солянокислому раствору избытка едкого натра пиридин извлекают эфиром, высушивают и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 190—198°. Выход—4,5 г (33%). Продукт может быть очищен путем повторной перегонки в вакууме при 94—96°/17 мм; т. пл. 76—77°.

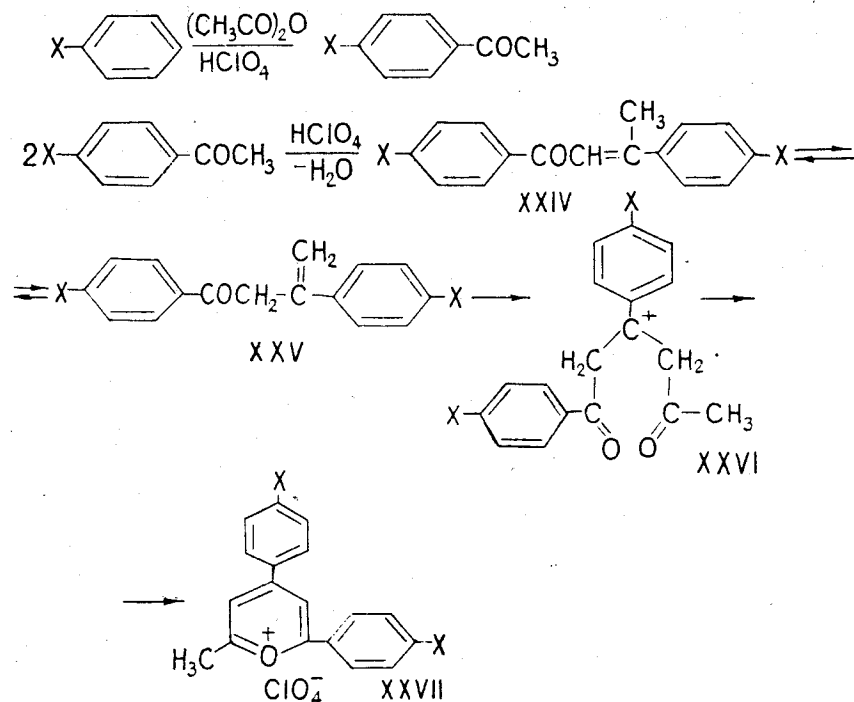
Однако попытки распространить эту реакцию на первичные спирты пока не увенчались успехом [35]. Трет.-амилхлорид также ацетируется хлористым ацетилем в присутствии хлористого алюминия и других аналогичных катализаторов, но в этих условиях главным продуктом реакции является 2,6-диметил-4-этилпирилевая соль [20, 25, 26], получаемая с 50%-ным выходом.

Как показали недавно Дорофеев и Жунгиету [49, 50], исходными продуктами для синтеза солей пирилия могут быть не только олефины, но и предельные углеводороды, содержащие третичные атомы углерода (изопропилбензол, цимол, куминовая кислота и др.). В этом случае реакция сопровождается отрывом гидрид-иона от третичного углеродного атома и образованием в качестве промежуточного продукта карбониевого иона, который стабилизируется путем отщепления протона, превращаясь в олефин



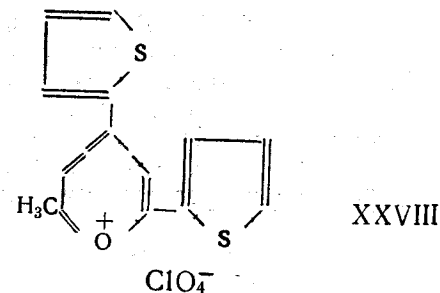
Олефины в свою очередь подвергаются бисацилированию по приведенной схеме (см. стр. 113). В 1927 г. Дильс и Альдер сообщили о получении пирилевых солей при ацилировании некоторых ароматических соединений (толуол, о-ксилол) и ацетофенона уксусным ангидридом в присутствии молярных количеств хлорной кислоты [51]. Вероятный механизм этой реакции становится понятным в свете последних исследований по синтезу пирилевых солей из олефинов и окиси мезитила. Очевидно, первая стадия этой реакции состоит в ацетилировании ароматического соединения до жирноароматического кетона. Получаемый при этом или вводимый в реакцию кетон образует продукт кротоновой конденсации (XXIV). Последний изомеризуется с перемещением двойной

связи и образованием β, γ -непредельного кетона (XXV), ацилируемого повторно по двойной связи с последующей циклизацией дикетона (XXVI) в пирилевуую соль (XXVII)



Хопф и Ле Февр [52, 53] (XXVII) на основе реакции Дильса и Альдера разработали способ синтеза тетрахлорферратов, 2-алкил-4,6-дифенилпирилия, получаемых при ацилировании ацетофенона хлорангидридами кислот в присутствии хлорного железа.

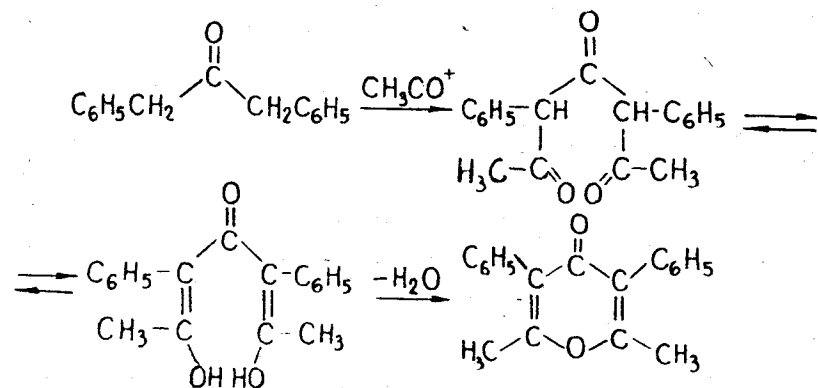
Как показали Дорофеев и Кривун [35, 54], при ацилировании эфиров фенолов (анизол и фенол) или соответствующих п-алкоксиацетофенонов в присутствии хлорной кислоты образуются с хорошим выходом 2-метил-4,6-ди-(п-алкоксифенил)-пирилевые соли, а из них — замещенные пиридины. При ацилировании тиафена или 2-ацетотиенона по этому способу была получена с хорошим выходом (45%) пирилевуая соль с гетероциклическими радикалами в ядре (XXVIII)



Перхлорат 2-метил-4,6-ди-(α -тиенил)-пирилия [54]

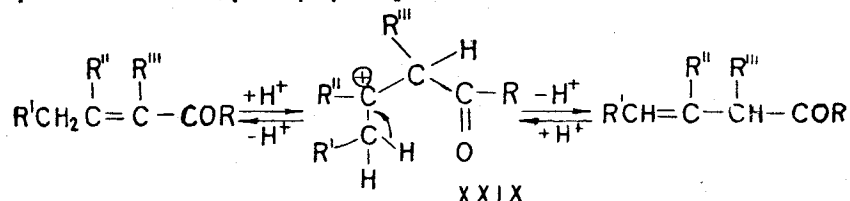
Смесь 2,52 г (0,02 г·моля) 2-ацетотиенона, 6 мл (0,06 г·моля) уксусного ангидрида и 1 мл (0,012 г·моля) 72%-ной хлорной кислоты оставляют стоять в течение 24 ч при комнатной температуре. Уже через 2—3 ч начинается кристаллизация пирилевуой соли. По окончании реакции к застывшей массе приливают 5—7 мл изопропилового спирта, осадок отфильтровывают, промывают смесью спирта и эфира (1:3) и высушивают. После кристаллизации из горячей воды с активированным углем получают 1,5 г (41%) светло-коричневых кристаллов перхлората 2-метил-4,6-ди-(α -тиенил)-пирилия с т. пл. 254°.

Интересно отметить, что дибензилкетон благодаря высокой подвижности атомов водорода метиленовых групп при бисацетилировании в аналогичных условиях образует с невысоким выходом 2,6-диметил-3,5-дифенил-4-пирон [55] по реакции



Приведенные выше схемы образования пирилевых солей из олефинов и кетонов находят подтверждение в том, что α, β -непредельные кетоны подходящего строения также об-

разуют пирилиевые соли [20, 27, 51, 56]. Так, например, окись мезитила при обработке ацетилперхлоратом образует перхлорат 2,4,6-триметилпирилия с выходом 46% [27, 51]. Вполне вероятно, что в этом случае α , β -непредельный кетон под влиянием катализатора, так же как и олефин, при ацилировании образует карбониевый ион (XXIX), находящийся в равновесии с α , β - и β , γ -непредельными кетонами



Это находит подтверждение и в том, что окись мезитила при обычных условиях представляет собой равновесную смесь, содержащую 85% α , β - и 15% β , γ -непредельного кетона.

Ацетилирование ацетона в присутствии хлорной кислоты, катализирующей реакцию кротоновой конденсации, так же как и с окисью мезитина, легко протекает в направлении синтеза перхлората 2,4,6-триметилпирилия, получаемого с хорошим выходом (40—46%) [54].

Разработанная методика является наиболее простой и удобной для препаративного получения указанной пирилевой соли. При обработке перхлората 2,4,6-триметилпирилия образуется с почти количественным выходом 2,4,6-триметилпиридин.

Перхлорат 2,4,6-триметилпирилия [54]

а) К смеси 57 мл (0,56 г·моля) уксусного ангидрида и 20 мл нитрометана при охлаждении и перемешивании приливают по каплям 14,2 г (0,1 г·моля) 72%-ной хлорной кислоты и 14,5 мл (0,2 г·моля) ацетона. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 мин, охлаждают, пирилеву соль отфильтровывают и промывают эфиром. К фильтрату приливают 500 мл эфира и оставляют стоять на 2—3 ч в холодильнике. Выпавший дополнительно кристаллический продукт отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают в эксикаторе. Суммарный выход бесцветного кристаллического перхлората 2,4,6-триметилпирилия составляет 10,3 г (48%). Перекристаллизованный из воды продукт имеет т. пл. 245° (с разл.).

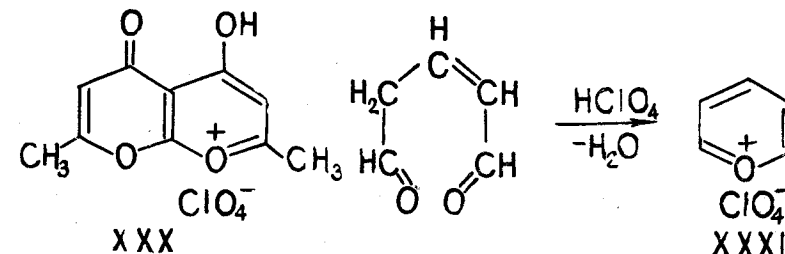
б) К 28 мл (0,27 г·моля) уксусного ангидрида при охлаждении и перемешивании приливают по каплям 7,5 г (0,05 г·моля) 72%-ной хлорной кислоты и 7,3 г (0,1 г·моля) ацетона. Смесь самопроизвольно разогревается до 40—50°, и через 1,5—2 ч начинается обильная кристаллизация. По истечении 15—20 ч выпавший осадок выделяют вышеописанным способом. Выход — 4,5 г, т. пл. 245° (с разл.).

2,4,6-Триметилпиридин

Перхлорат 2,4,6-триметилпирилия обрабатывают при охлаждении избытком водного аммиака (25%). Выделившийся 2,4,6-триметилпиридин экстрагируют эфиром, высушивают едким кали и перегоняют, собирая фракцию при 170—172°. Выход продукта близок к теоретическому. Пикрат полученного коллидина плавится при 153° и не дает депрессии с пикратом заведомого сим-коллидина.

Очевидно, способ получения пирилевых солей по Дильсу—Альдеру является частным случаем общего способа синтеза этого класса соединений по реакции бисацилирования олефинов и других ненасыщенных соединений. Способ Дильса—Альдера, синтетические возможности которого пока еще далеко не выяснены, является весьма перспективным, так как позволяет получать труднодоступные пирилевые соли из весьма доступных соединений.

Прейл и Уитер показали, что при нагревании смеси эквивалентных количеств уксусного ангидрида и хлорной кислоты происходит самоацилирование ангидрида с последующей циклизацией ацетоуксусной кислотой в перхлорат основания, которому приписано строение (XXX); это же соединение было получено встречным синтезом при ацетилировании дегидрацетовой кислоты [57]

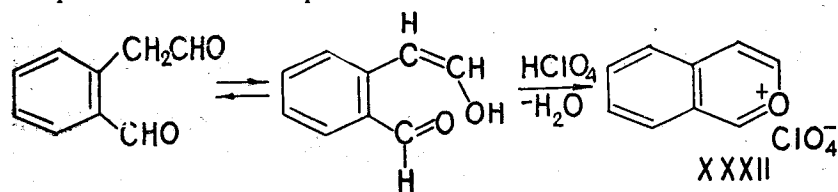


в) Способы конденсации карбонильных соединений

Третье направление синтеза пирилевых солей связано с различными реакциями конденсации карбонильных и циклизации 1,5-дикарбонильных соединений в присутствии хлорной кислоты.

Как показали Клагес и Трегер [58], незамещенная пирилевая соль (XXXI) образуется с хорошим выходом при действии хлорной кислоты на глутаконовый диальдегид. 1,5-Дикетоны под влиянием кислот Льюиса (FeCl_3 , SbCl_5) [59, 60] или трилперхлората [61] гладко превращаются в 2,4,6-тризамещенные пирилевые соли с 50%-ным выходом. Робинсон с со-

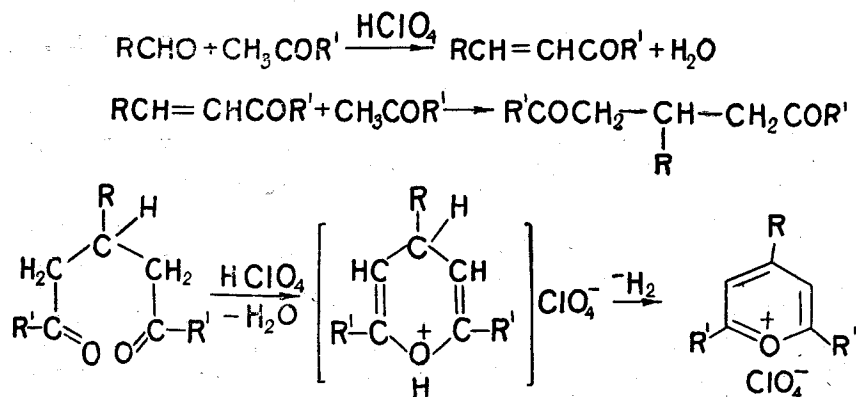
трудниками [62, 63] получили соли изохромилия (XXXII) при обработке гомофталевого альдегида хлорной кислотой или хлорным железом по реакции



Образующиеся соли (XXXII) при реакции с аммиаком или первичными аминами легко образуют изохинолин и различные N-замещенные четвертичные изохинолиниевые соли.

Дальней с сотрудниками разработали простой способ получения 2,4,6-триарилзамещенных пирилиевых солей при взаимодействии α , β -непредельных кетонов (халконов) с жирноароматическими кетонами [64—66] или непосредственной конденсацией ароматических альдегидов с кетонами [59, 67] в растворе уксусного ангидрида в присутствии хлорного железа. Недавно показано, что эта конденсация успешно протекает в присутствии других конденсирующих средств: серной кислоты, хлорокиси фосфора [68] и эфирата трехфтористого бора [69].

Дорофеев и Кривун [70—72], исследовав реакцию конденсации ароматических альдегидов с жирноароматическими кетонами в присутствии 70%-ной хлорной кислоты, предложили простой и удобный способ получения пирилиевых солей с арильными заместителями. Синтез пирилиевых солей протекает, по-видимому, через промежуточную стадию образования 1,5-дикетонов по следующей схеме



Образование пирилиевых солей легко происходит при непродолжительном нагревании (1—2 ч) ароматического альдегида, кетона (при молярном соотношении 1:2) в среде инертного растворителя или без него при 100—110°. Этим способом были получены перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия (45—50%), перхлорат 2,6-дифенил-4-п-нитрофенилпирилия (30%); перхлорат 2,6-дифенил-4-п-диметиламинофенилпирилия (33—35%) и ряд других арилзамещенных пирилиевых солей [72, 73].

Перхлорат 2,4,6-трифенилпирилия [72]

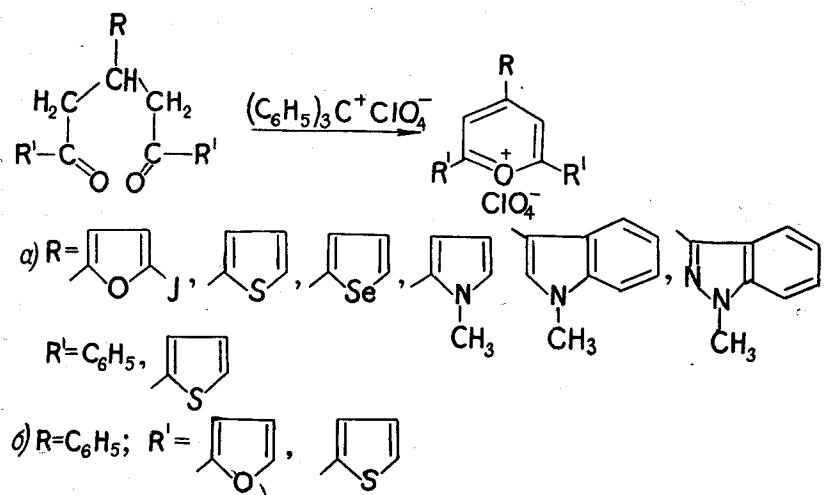
К 4,8 г ацетофенона приливают 2,2 г бензальдегида, 2 мл 72%-ной хлорной кислоты и 5—6 мл толуола. Смесь осторожно нагревают в течение 1 ч с обратным холодильником на воздушной бане. По окончании реакции смесь охлаждают и приливают 150 мл эфира. Выпадает желтый кристаллический осадок, который отфильтровывают, промывают эфиром и высушивают на воздухе. Выход—4 г (49%), т. пл. 273° (из хлороформа). Конденсация может быть проведена в растворе ледяной уксусной кислоты, но выход пирилевой соли в этом случае несколько ниже.

2,4,6-Трифенилпиридин

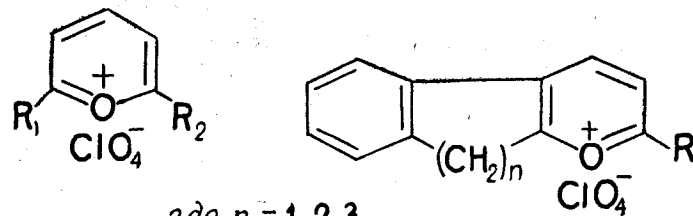
1,5 г перхлората 2,4,6-трифенилпирилия растворяют в ацетоне и к раствору медленно при перемешивании прибавляют избыток концентрированного раствора аммиака. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. Выход—1 г (89%), т. пл. 138° (из спирта).

Использование в указанном синтезе хлорной кислоты имеет, вероятно, ряд преимуществ перед другими конденсирующими средствами, так как позволяет получать пирилиевые соли предельно простым и удобным способом и в ряде случаев с весьма высоким выходом.

Вместе с тем способ прямой кислотной конденсации ароматических альдегидов с жирноароматическими кетонами оказался неприемлемым для введения в пирилиевое кольцо ацидофобных гетероциклических остатков. Поэтому для синтеза ранее неописанных пирилиевых солей последнего типа, содержащих остатки фурана, тиафена, селенофена, N-метилпиррола, N-метилиндола и др., был применен [74] способ циклизации 1,5-дикетонов с гетероциклическими заместителями, легко получаемыми при щелочной конденсации альдегидов с метилкетонами. Циклизация 1,5-дикетонов в пирилиевые соли проводилась при реакции с хлорной кислотой в уксусном ангидриде или при кипячении с тритилперхлоратом в ледяной уксусной кислоте

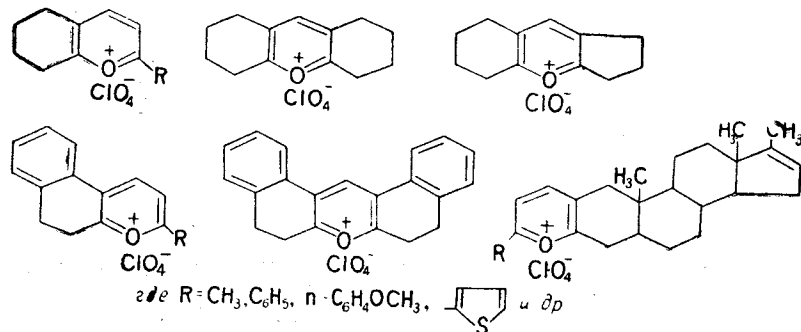


перхлораты индено-[2, 3h]-пирилия (XXXVI) [81], которые при действии ацетата натрия образуют красители [82]. Эти же авторы при конденсации β-хлорвинилкетон с кетонами [83] или енаминами [84] также синтезировали пирилиевые соли следующего строения



где $n = 1, 2, 3$.

Еще более легко протекает конденсация оксиметиленициклогексана и других оксиметиленкетон с метилкетонами в присутствии хлорной кислоты [85, 86]. В этом случае с хорошим выходом образуются разнообразные соли 5,6,7,8-тетрагидробензопирилия, сим.-октагидроксантилия и др., имеющие строение

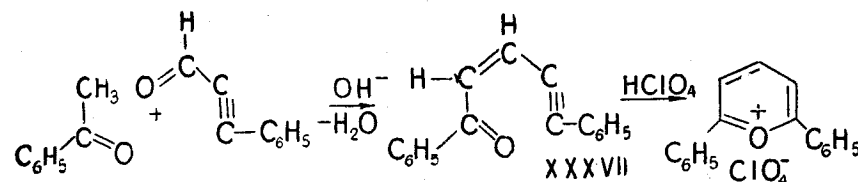


Перхлорат октагидроксантилия

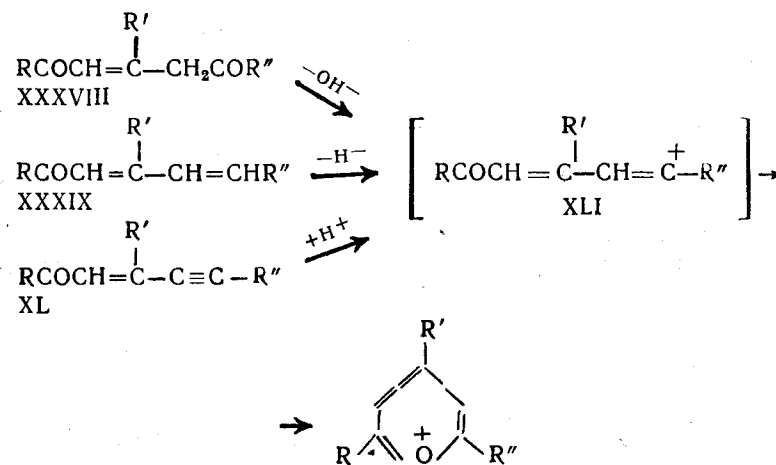
К 2 г (0,016 г·моля) оксиметиленициклогексана в 10 мл ледяной уксусной кислоты приливают 1,96 г (0,02 г·моля) циклогексана и 1,6 мл 70%-ной хлорной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение часа, разбавляют при охлаждении равным объемом эфира, оставляют в холодильнике и отфильтровывают 2,5 г (54,9%) блестящих бесцветных длинных иголок с т. пл. 155° (из воды). При обработке аммиаком получается сим.-октагидроакридин. Выход — 69,2%, т. пл. 68°, пикрат — т. пл. 197° (из воды).

Как показали Штеттер и Рейхль, при конденсации ацетофенона с фенилпропиоловым альдегидом образуется халкон

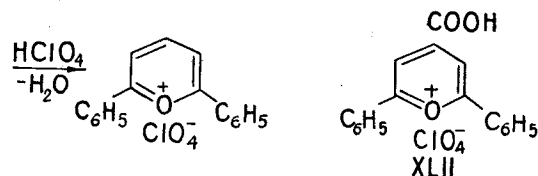
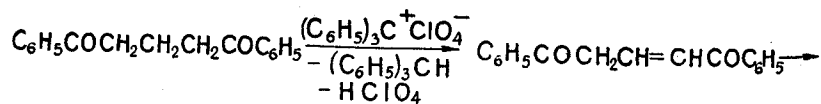
(XXXVII), который в присутствии хлорной кислоты циклизуется в 2,6-дифенилпирилеву соль с выходом 60% [87]



В работе Зимятицкого и Фугнитто [61] предлагается общий механизм синтеза пирилевых солей из непредельных 1,5-дикетон (XXXVIII) и ненасыщенных кетон (XXXIX и XL), содержащих две двойные связи или двойную и тройную связи. Синтез пирилевого цикла из всех кетон указанный строения протекает через промежуточное образование одного и того же карбониевого иона (XLI), превращающегося далее в катион пирилия



Приведенный здесь механизм подтверждается данными работ [87] и [61], в которых показано, что при взаимодействии 1,5-дифенил-пентадиен-2,4-она-1 с трифенилметилперхлоратом, обладающим высокой дегидрирующей способностью [88, 89], образуется перхлорат 2,6-дифенилпирилия (23%). Эта же пирилеву соль получается с хорошим выходом (88%) при дегидрировании 1,3-дibenзоилпропана тритилперхлоратом

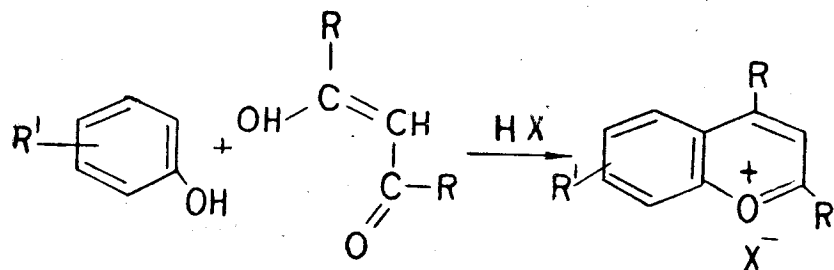


Аналогичным образом дегидрируется дифенацетилуксусная кислота [61], образующая с высоким выходом (85%) перхлорат 2,6-дифенил-4-карбоксипирилия (XLII), который пока не удалось синтезировать другими способами.

Перхлорат 2,6-дифенил-4-карбоксипирилия [61]

2,96 г дифенацетилуксусной кислоты и 3,6 г трифенилметилперхлората (5%-ный избыток) кипятят с обратным холодильником в 25 мл ледяной уксусной кислоты в течение 5 мин. После охлаждения выпадает пирилевая соль в виде оранжевых кристаллов, которые отфильтровывают, промывают уксусной кислотой, сухим эфиром и высушивают. Выход — 3,214 г (86%), т. пл. 277° (из смеси уксусной кислоты и нитрометана).

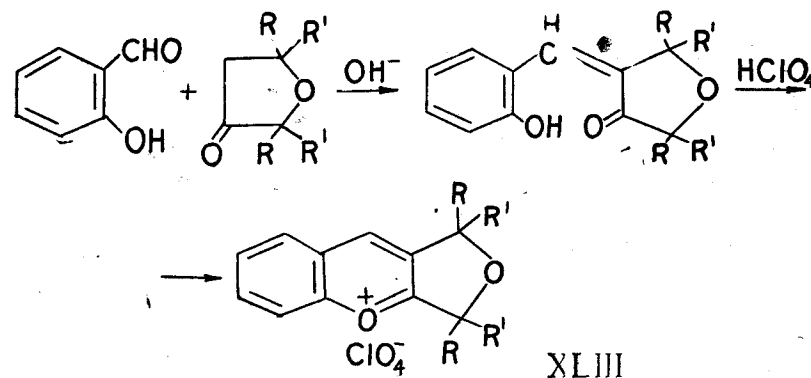
Хлорную кислоту часто используют в качестве конденсирующего средства при синтезах бензопирилевых солей [90]. Так, при конденсации фенолов с ацетилацетоном и дибензоилметаном были получены соли 2,4-диметил (фенил)-бензопирилия [91]



Несмеянов и Кочетков с сотрудниками [92—95] предложили оригинальный способ синтеза бензо- и нафтопирилевых солей, получаемых при конденсации различных β-хлорвинил-

кетонс с фенолами и нафтолами в присутствии хлорного железа или хлорной кислоты.

Недавно была установлена возможность синтеза перхлоратов бензопирилия при обработке 3-ацилкумаринов хлорной кислотой в растворе уксусной кислоты [96, 97]. Коробицына, Инь Чэнь-лэ и Юрьев применили хлорную кислоту как дегидратирующее средство в реакции Робинсона—Костанецкого для синтеза перхлоратов фурандинобензопирилия (XLIII), получаемых с выходом 30—65% [98]

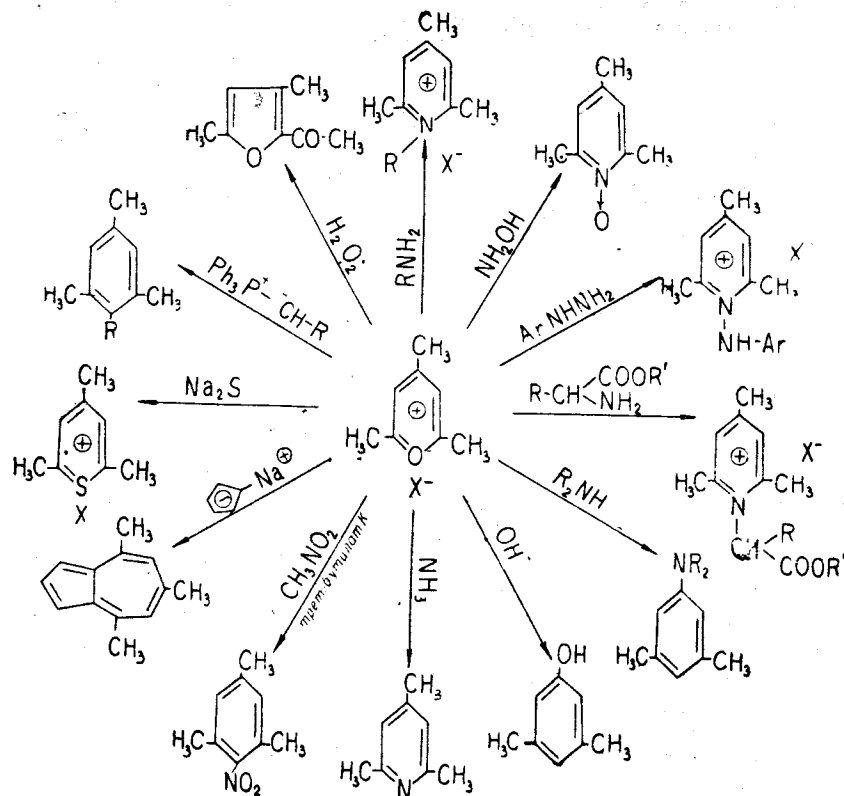


Бензопирилевые соли с инденовыми и флуореновыми заместителями были недавно синтезированы Бойдом и Джекманом [99]. Хотя соли пирилия относятся к ароматическим соединениям (секстет π-электронов) и являются аналогами тропиловых солей, для них, так же как и для последнего класса соединений, не характерны реакции электрофильного замещения. Вместе с тем при действии различных нуклеофильных реагентов (аммиак, амины, сульфиды и др.) происходит раскрытие пирилевого кольца с образованием непредельных 1,5-дикетонс, которые далее легко циклизуются, образуя соединения ароматического и гетероциклического рядов.

В последнее время пирилевые соли приобретают весьма важное значение в органическом синтезе в связи с тем, что они очень легко превращаются в труднодоступные алкил- и арилпиридинс [13, 32] с высоким выходом, образуют N-алкил (арил)-пиридинсые соли [13, 15], соли тиапирилия [100], производные пирана [101—103], азулена [104—105], ароматические углеводороды [106, 107], нитросоединения [108], амины [51], фенолы [15] и другие соединения ароматического характера [106, 109], которые часто трудно синтезировать иными

способами. Недавно открыта новая реакция пирилиевых солей, позволяющая легко превращать их при действии перекиси водорода в замещенные алкил- α -фурилкетоны [110], которые при каталитическом гидрировании образуют сим.-триалкилтетрагидропираны [47].

Схема превращения солей 2, 4, 6-триметилпирилия в соединения ароматического и гетероциклического рядов



Интересное превращение пирилиевых солей в производные бензола при взаимодействии с алкилиденфосфоранами было недавно обнаружено Марком [111].

Как показано Димротом с сотрудниками [112], метилентрифенилфосфоран взаимодействует с двукратным избытком арилзамещенных пирилиевых солей, образуя арилзамещенные азуланы.

Жданов, Дорофеев и Наркевич показали, что при реакции пирилиевых солей с эфирами α -аминокислот или диаминокислотами образуются четвертичные пиридиниевые соли, обладающие физиологической активностью [113, 114]. Разнообразные превращения пирилиевых солей в соединения ароматического и гетероциклического рядов могут быть иллюстрированы на примерах превращений перхлората 2, 4, 6-триметилпирилия (см. схему).

Атомы водорода α - и γ -метильных групп пирилиевых солей обладают высокой подвижностью. Соли такого типа очень легко конденсируются с альдегидами, образуя стирильные производные [115—120], и сочетаются с солями диазония по метильной группе [121].

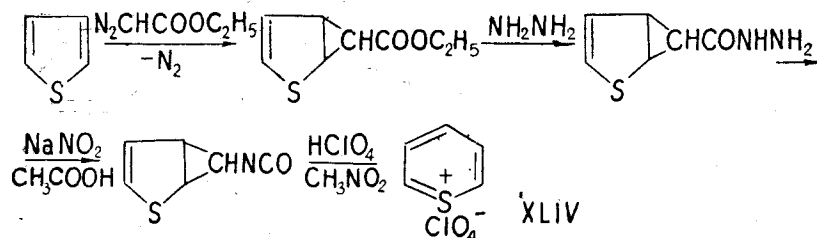
Недавно показано [122], что анионы в пирилиевых солях (например, анион ClO_4^-) могут легко заменяться другими анионами (Cl^- , Br^- , J^- , FeCl_4^- и др.).

Подробные данные о химических свойствах пирилиевых солей и их разнообразных превращений приведены в обстоятельной обзорной статье Димрота [18].

2. СИНТЕЗЫ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

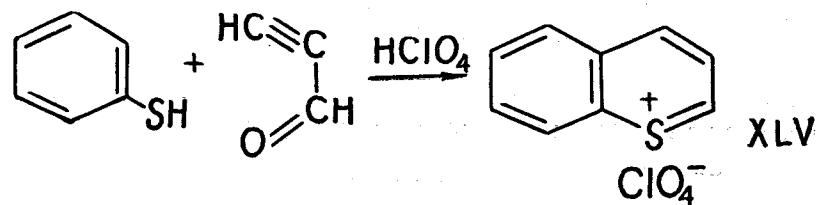
Описано также применение хлорной кислоты и ее соединений для синтеза серусодержащих гетероциклов.

Представляет интерес недавно опубликованная работа Пети [123], в которой описывается новый оригинальный способ получения солей тиопирилия (XLIV), стабильность которых обусловлена наличием секстета делокализованных π -электронов. Синтез солей тиопирилия был осуществлен из тиофена и диазоуксусного эфира по следующей схеме

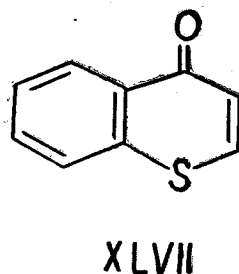
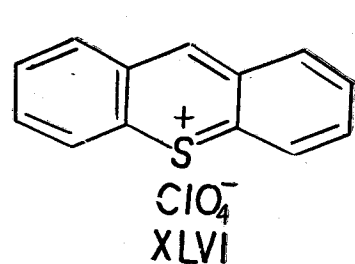


Энгельгардт и Кольб предложили простой одноступенчатый путь синтеза солей тианафталиния (XLV), полученных при конденсации тиофенола или его производных с пропар-

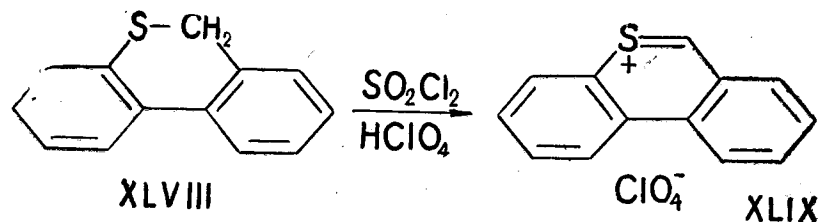
гильовым альдегидом в присутствии 70%-ной хлорной кислоты [124]



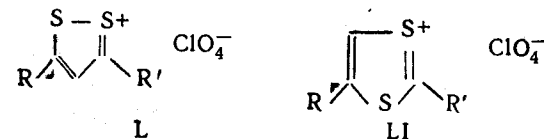
При дегидрировании тиоксанта и 1-тиохроманона три-тилперхлоратом [125] в уксусной кислоте образуются с высоким выходом соответственно перхлорат тиоксантилия (XLVI) и 1-тиохромон (XLVII)



9-Тио-9, 10-дигидрофенантрен (XLVIII) при действии хлористого сульфурила и хлорной кислоты в эфирном растворе гладко превращается в перхлорат 9-тиафенантрения (XLIX) [126]



Взаимодействием β-дикетонов с сероводородом в насыщенном эфирном растворе хлористого водорода с последующей обработкой хлорной кислотой удалось получить с хорошим выходом перхлораты производных 1,2-дителиолия (L) [127]



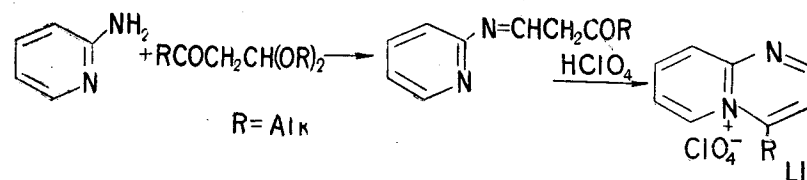
Аналогично при конденсации фенацил- или ацетонилкарбодитионатов с H_2S в эфирном растворе, насыщенном HCl , были получены соли 1,3-дителиолия (LI).

3. СИНТЕЗЫ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

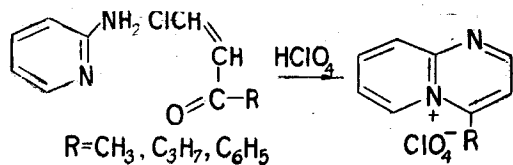
Хотя в синтезе азотсодержащих гетероциклов хлорная кислота пока что систематически не применялась, а использовалась только в отдельных реакциях, имеются все основания предполагать, что применение ее для этих целей представляет несомненный интерес.

Так, имеются данные об использовании хлорной кислоты для синтеза соединений индольного ряда по реакции Фишера. Этим способом при нагревании до кипения фенилгидразона ацетофенона в растворе бромбензола с хлорной кислотой был получен 2-фенилиндол [128]. Пилюгин и Гуцуляк описали применение хлорной кислоты как конденсирующего средства в синтезе перхлората N-п-толил-6-метиллепидиния, полученного по реакции Байера при взаимодействии п, п'-дителиламина с ацетоном и формальдегидом в растворе нитрометана [129].

Несмеянов с сотрудниками разработали новый оригинальный метод синтеза солей 4-алкил-1-азадегидрохнелизиния (LII) [130], основанный на конденсации α-аминопиридина с β-хлорвинилкетонами или с ацетальными ацилацетальдегидами [131] с последующей циклизацией полученных продуктов конденсации посредством концентрированных кислот (HClO_4 , HBr)



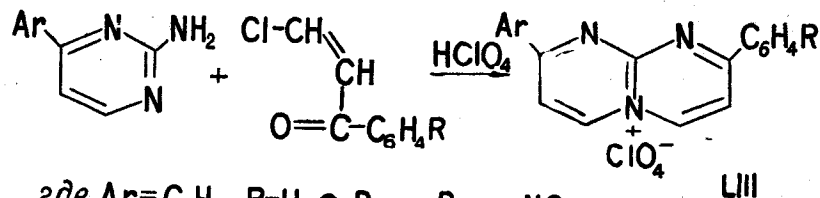
Соединения этого типа очень легко и с хорошим выходом получаются при взаимодействии α-аминопиридина с β-хлорвинилкетонами в присутствии 70%-ной хлорной кислоты [132]



Перхлорат 4-метил-1-азодегидрохинолизиния [132]

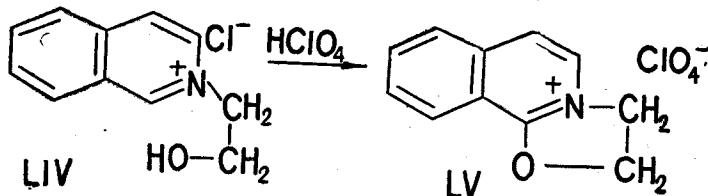
К смеси 2 г α -аминопиридина и 2 г метил- β -хлорвинилкетона в 5 мл абсолютного метилового спирта добавляют 4 мл 70%-ной хлорной кислоты. Наблюдается сильное разогревание реакционной массы. Через сутки выпавший осадок отфильтровывают и из маточника высаживают эфиром дополнительно небольшое количество соли. Выход перхлората 4-метил-1-азодегидрохинолизиния—3,9 г (75%), т. разл. 224—226° (из метанола).

Несмеянов и Рыбинская [133] при конденсации 4-арил-2-аминопиримидинов с арил- β -хлорвинилкетонами в присутствии хлорной кислоты синтезировали перхлораты 2,3-диарил-1,9-диазодегидрохинолизиния (пиримидо-[1,2a]-пиримидиния) (LIII), являющиеся производными новой гетероциклической системы

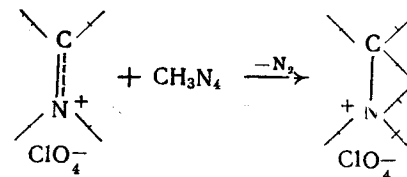


где $Ar = C_6H_5$, $R = H$, $O-Br$, $n-Br$, $n-NO_2$.

Шнейдер и Мюллер [134] осуществили циклизацию хлорида 2-оксизилизохинолиния (LIV) в перхлорат 4,9,5,6,7-гексадегидро-1-окса-7,8-бензоиндолизиния (LV), протекающую почти с количественным выходом при кипячении (LIV) с 70%-ной $HClO_4$ в спиртовом растворе



Леонард и Дженн [135] сообщили, что при взаимодействии перхлоратов иммония с диазометаном образуются с высоким выходом соли азиридины, легко выделяемые в кристаллическом виде



ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Фред. Гетероциклические соединения. Под ред. Р. Эльдерфилда, т. 1, ИЛ, 1953, стр. 270.
2. N. Campbell. Chemistry of Carbon Compounds, edit E. H. Rodd, vol. IYB, 809. Elsevier, 1959.
3. A. Albert. Heterocyclic Chemistry. London, 1959.
4. А. Катрицкий, Дж. Лаговская. Химия гетероциклических соединений. ИЛ, 1963, стр. 32—46.
5. F. M. Dean. Naturally Occuring Oxygen Ring Compounds. London, 1963.
6. L. A. Cavalieri. Chem. Revs., 41, 525 (1947).
7. Ж. Матье, А. Аллэ. Принципы органического синтеза. ИЛ, 1962, стр. 59.
8. K. Freudenberg и сотр. Lieb. Ann., 518, 37 (1935).
9. С. Вавзонак. Гетероциклические соединения. Под ред. Эльдерфилда, т. 2, ИЛ, 1954, стр. 235, 343.
10. K. Ziegler. Lieb. Ann., 434, 34 (1923).
11. R. J. W. Le Fevre, J. Pearson. J. Chem. Soc., 1933, 482.
12. W. Reid, J. Schoncher. Ber., 93, 1870 (1960).
13. A. Baeyer. Ber., 42, 2337 (1910).
14. Anker, Cook. J. Chem. Soc., 1946, 417.
15. A. Baeyer, J. Picard. Lieb. Ann., 384, 208 (1911); 407, 332 (1914).
16. G. Kobrich. Lieb. Ann., 648, 114 (1961).
17. R. Wizinger, A. Grüne, E. Jacobi. Helv. chim. Acta, 39, 1 (1956).
18. K. Dimroth. Angew. Chem., 72, 331 (1960).
19. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu. Lieb. Ann., 625, 66 (1959).
20. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu. Lieb. Ann., 625, 74 (1959).
21. P. F. G. Prall. Chem. and Ind., 1959, 1123.
22. P. F. G. Prall, A. L. Whitear. Proc. Chem. Soc., 1959, Oct. 312.
23. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu. Studii si cercetari de chimie, 9, 251 (1961); Rev. de chimie, 6, 269 (1961).
24. И. Л. Кондаков. Bull. Soc. chim. France, (3), 7, 576 (1892); Ber., 27, 309 (1894); ЖРФХО, 24, 309 (1892); 26, 5, 229 (1894).

25. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu. *Tetrahedron Letters*, 1960, No 2, 7.
26. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu. *J. Chem. Soc.*, 1961, 3553.
27. P. F. G. Praill, A. L. Whitear. *J. Chem. Soc.*, 1961, 3573.
28. А. Т. Балабан, А. Геня, К. Д. Неницеску. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1961, 1102.
29. A. T. Balaban, M. Mărculescu-Frangopol, P. T. Frangopol. *Isotopentechnik*, 2, 235 (1962).
30. A. T. Balaban, E. Barabao, M. Fărcasiu. *Chem. and Ind.*, 1962, 781.
31. A. T. Balaban, M. Fărcasiu, C. D. Nenitzescu. *Tetrahedron*, 18, 1075 (1962).
32. В. И. Дуленко, Г. Н. Дорофеев. *Доповіді АН УРСР*, 1963, 78.
33. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu, M. Gavaț, G. Mateescu. *J. Chem. Soc.*, 1961, 3564.
34. A. T. Balaban. *Tetrahedron Letters*, 1963, No 2, 91.
35. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, С. В. Кривун. Тезисы докладов на Всесоюзной межвузовской конференции по химии, технологии и применению хинолиновых и пиридиновых оснований. Черновцы, 1962, стр. 38, 39.
36. A. T. Balaban, P. T. Frangopol, A. R. Katritzky, C. D. Nenitzescu. *J. Chem. Soc.*, 1962, 3889.
37. A. T. Balaban, M. Gavaț, C. D. Nenitzescu. *Tetrahedron*, 18, 1079 (1962).
38. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu. *J. Chem. Soc.*, 1961, 3561.
39. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко. *ЖОХ*, 32, 3445 (1962).
40. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко. *ДАН СССР*, 157, 361 (1964).
41. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, Л. В. Дуленко. *ЖОХ*, 34, 3116 (1964).
42. Л. В. Дуленко, В. И. Дуленко, Г. Н. Дорофеев. *ЖОХ*, 34, 3588 (1964).
43. F. Schlettler, R. Merriam. *Helv. chim. Acta*, 30, 1339 (1947).
44. Г. Н. Дорофеев, Ю. А. Жданов, В. И. Дуленко, В. А. Палчков, Л. В. Дуленко. Тезисы докладов конференции «Гетероциклы в органическом синтезе». Киев, 1964, стр. 76.
45. Sakan, Fujito, Marai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 315 (1959).
46. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, В. А. Палчков. *ЖОХ* (в печати).
47. Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, А. Т. Балабан, К. Д. Неницеску. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1962, 491.
48. Г. Н. Дорофеев, В. И. Дуленко, Н. В. Коваленко. *ЖОХ*, 34, 332 (1964).
49. Г. Н. Дорофеев, Г. И. Жунгисту. *ЖОХ*, 34, 2469 (1964).
50. Г. Н. Дорофеев, Г. И. Жунгисту. *ЖОХ* (в печати).
51. O. Diels, K. Alder. *Ber.*, 60, 716 (1927).
52. R. J. W. Le Fèvre. *J. Chem. Soc.*, 1933, 1197.
53. P. R. Nori, R. J. W. Le Fèvre. *J. Chem. Soc.*, 1938, 1989.
54. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун. *Укр. хим. ж.*, 29, 1058 (1963).
55. A. T. Balaban, G. Mateescu, C. D. Nenitzescu. *Studii si cercetari de chimie*, 9, 221 (1961); *Rev. de chimie*, 6, 295 (1961).
56. W. Schneider, A. Sacks. *Ber.*, 56, 1786 (1923).
57. P. F. G. Praill, A. L. Whitear. *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 112.
58. F. Klages, H. Träger. *Ber.*, 86, 1327 (1956).
59. W. Diltthey, E. Floret. *Lieb. Ann.*, 440, 89 (1924).
60. W. Diltthey. *J. prakt. Chem.* (2), 94, 53 (1916).
61. M. Siemiatycki, M. Fugnitto. *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, 538.
62. B. Blount, R. Robinson. *J. Chem. Soc.*, 1933, 555.
63. K. Potts, R. Robinson. *J. Chem. Soc.*, 1955, 2675.
64. W. Diltthey. *Ber.*, 52, 1195 (1919).
65. W. Diltthey, T. Böttler. *Ber.*, 52, 2040 (1919).
66. W. Diltthey. *J. prakt. Chem.* (2), 101, 177 (1921).
67. W. Diltthey, F. Quint. *J. prakt. Chem.* (2), 134, 1 (1931).
68. R. Wisinger, S. Losinger, P. Ulrich. *Helv. Chim. Acta*, 39, 5 (1956).
69. R. Lombard, J.-P. Stephan. *Bull. Soc. Chim. France*, 1958, 1458.
70. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун. *ЖОХ*, 32, 2386 (1962).
71. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун. *Авт. свид. № 154289 от 31/III 1962*.
72. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун. *ЖОХ*, 34, 105 (1964).
73. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун, В. В. Межеричский. *ЖОХ*, 35, № 4 (1965).
74. Г. Н. Дорофеев, С. В. Кривун, В. Н. Новиков, Г. А. Корольченко. Тезисы докладов конференции «Гетероциклы в органическом синтезе». Киев, 1964, стр. 31, 77.
75. Г. Н. Дорофеев, З. Н. Назарова, В. Н. Новиков. *ЖОХ*, 34, 3918 (1964).
76. С. В. Кривун, Г. Н. Дорофеев. *ЖОХ*, 34, 2091 (1964).
77. G. Suld, C. C. Price. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1770 (1961).
78. C. F. Allen, H. Sollans. *Canad. J. Res.*, 9, 574 (1933).
79. H. Kirner, R. Wizinger. *Helv. chim. Acta*, 44, 1766 (1961).
80. С. В. Кривун, Ж. В. Шиян, Г. Н. Дорофеев. *ЖОХ*, 34, 167 (1964).
81. W. Schroth, G. Fischer. *Z. Chem.*, 3, 147 (1963), *Angew. Chem.*, 75, 574 (1963).
82. G. Fischer, W. Schroth. *Z. Chem.*, 3, 191 (1963).
83. G. Fischer, W. Schroth. *Z. Chem.*, 3, 266 (1963).
84. W. Schroth, G. Fischer. *Z. Chem.*, 3, 277 (1963).
85. Г. Н. Дорофеев, Г. И. Жунгисту. *ЖОХ*, 35, 588 (1965).
86. Г. Н. Дорофеев, Г. В. Лазурьевский, Г. И. Жунгисту. *ДАН СССР* (в печати).
87. H. Stetter, A. Reichl. *Ber.*, 93, 1253 (1960).
88. W. Bontrone, D. H. Reid. *J. Chem. Soc.*, 1959, 2773.
89. W. Bontrone, D. H. Reid. *J. Chem. Soc.*, 1960, 192.
90. C. Bulow. *Ber.*, 34, 1189, 1782, 2368, 3889, 3916 (1901).
91. C. Bulow и сотр. *Ber.*, 35, 1519, 1799 (1902); 36, 190, 730, 1941, 2292 (1903); 37, 354, 577, 1964, 2198, 4528 (1904); 38, 214, 850, 2275 (1905).
92. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская. *ДАН СССР*, 79, 799 (1951); 93, 71 (1953).
93. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1953, 479.
94. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и сотр. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1955, 817; 1956, 1053.

95. Н. К. Кочетков, Б. П. Готтих. ЖОХ, 27, 1956 (1957).
96. M. Mercier. Ann. Univ. Lyon, 1959; Easc. spec., 82; РЖХим., 1960, 18Ж, 149.
97. M. Mercier, J. Chopin, C. Montzer, N. P. Вuu-Hoi N. D. Xuong. Bull. Soc. Chim. France, 1958, 702.
98. И. К. Коробицына, Инь Чэнь-лэ, Ю. К. Юрьев. ЖОХ, 31, 2548 (1961).
99. G. V. Boyd, L. M. Jackmann. J. Chem. Soc., 1963, 548.
100. R. Wizinger, P. Ulrich. Helv. chim. Acta, 39, 207, 217 (1956).
101. K. Dimroth, K. H. Wolf. Angew. Chem., 72, 777 (1960).
102. K. Conrow, P. C. Radlick. J. Org. Chem., 26, 2260 (1961).
103. A. T. Balaban, G. Michal, C. D. Nenitzescu. Tetrahedron, 18, 257 (1962).
104. K. Hafner. Lieb. Ann., 618, 140 (1958).
105. K. Hafner, H. Kaiser. Lieb. Ann., 650, 80 (1961).
106. K. Dimroth, G. Neubauer. Ber., 92, 2042 (1959).
107. K. Dimroth, K. H. Wolf. Angew. Chem., 72, 778 (1960).
108. K. Dimroth, G. Brauniger, G. Neubauer. Ber., 90, 1634 (1957).
109. K. Dimroth, G. Neubauer. Angew. Chem., 69, 720 (1957).
110. A. T. Balaban, C. D. Nenitzescu. Ber., 93, 599 (1960).
111. G. Mark. Angew. Chem., 74, 696 (1962).
112. K. Dimroth, K. H. Wolf, H. Wache. Angew. Chem., 75, 860 (1963).
113. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, А. Н. Наркевич. ЖОХ, 33, 2418 (1963).
114. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, А. Н. Наркевич. ЖОХ (в печати).
115. J. C. Buck, J. M. Heilbron. J. Chem. Soc., 123, 2521 (1923).
116. F. M. Hamer, J. M. Heilbron. J. Chem. Soc., 1932, 251.
117. R. Wizinger и сотр. Helv. chim. Acta, 34, 2290 (1951); 39, 1, 5, 207 (1956); 45, 1918 (1962).
118. Н. В. Хромов-Борисов, А. Н. Гаврилова. ЖОХ, 31, 2192 (1961).
119. Ю. А. Жданов, Г. Н. Дорофеев, В. А. Палчков, Г. П. Сафарян. ДАН СССР, 155, 1115 (1964).
120. Г. Н. Дорофеев, З. Н. Назарова, В. Н. Новиков, О. Е. Шелепин, Г. П. Тихонова. ЖОХ, 35, № 3 (1965).
121. Н. В. Хромов-Борисов, А. Н. Гаврилова. ЖОХ, 32, 86 (1962).
122. A. T. Balaban, T. Alexandru. Compt. rend, 256, 4041 (1963).
123. R. Pettit. Tetrahedron Letters, 1960, № 23, 11.
124. W. Enhelhard, A. Kolb. Angew. Chem., 73, 218 (1961).
125. W. Bonthron, D. H. Reid. Chem. and Ind., 1960, 192.
126. A. Littringhaus, A. Kolb. Z. Naturf., 16b, 762 (1961).
127. D. Leaver, W. A. H. Robertson. Proc. Chem. Soc., 1960, July, 252.
128. W. Thellocker, O. Leichtle. Lieb. Ann., 572, 136 (1951).
129. Г. Т. Пилюгин, Б. М. Гуцуляк. ЖОХ, 31, 623 (1961); 29, 3076 (1959).
130. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Н. К. Бельский. ДАН СССР, 113, 343 (1957).
131. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 395.

132. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская. ДАН СССР, 118, 298 (1958).
133. А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская. ДАН СССР, 125, 97 (1959).
134. W. Schneider, B. Muller. Ber., 93, 1579 (1960).
135. N. J. Leonard, K. A. Jann. J. Am. Chem., Soc., 82, 6418 (1960).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава I. Хлорная кислота и неорганические перхлораты	5
1. Хлорная кислота. Получение и свойства	5
2. Неорганические перхлораты. Получение и свойства	9
Глава II. Перхлораты органических соединений	18
1. Соли и комплексы с хлорной кислотой и перхлоратами	18
2. Эфиры хлорной кислоты	20
3. Ониеые соли	22
4. Перхлораты небензоидных ароматических соединений	28
Глава III. Реакции электрофильного замещения	39
1. Перхлорилирование и фторирование перхлорилфторидом	39
2. Галоидирование	44
3. Нитрование, нитрозирование и диазотирование	46
4. Алкилирование	47
5. С-Ацилирование	53
Глава IV. Ацилирование и алкилирование по гидроксильной группе	77
Глава V. Гидролиз и сольволиз	85
Глава VI. Присоединение по кратным связям	89
Глава VII. Окисление	93
Глава VIII. Дегидрирование	96
Глава IX. Реакции конденсации	99
Глава X. Реакции изомеризации и молекулярные перегруппировки	102
Глава XI. Синтез гетероциклических соединений	108
1. Способы синтеза пирилиевых солей	108
а) Синтез из соединений, содержащих пирановое кольцо	109
б) Реакции ацилирования олефинов и других непредельных соединений	111
в) Способы конденсации карбонильных соединений	129
2. Синтезы серусодержащих гетероциклов	139
3. Синтезы азотсодержащих гетероциклов	141