

**СОВРЕМЕННЫЕ
МЕТОДЫ
ОРГАНИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА**

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

Современные методы органического синтеза

Под общей редакцией проф. Б. В. Иоффе



ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА 1974

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета

УДК 542.95+542.97+542.941.2, 4,7

Современные методы органического синтеза. Учебное пособие. Под ред. проф. Б. В. Иоффе. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1974, с. 152. Авт.: Т. В. Мандельштам, Б. В. Иоффе, Ю. П. Арцыбашева, Б. А. Болотов.

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

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

Ил. — 28, табл. — 12, библи. — 57 назв.



ПРЕДИСЛОВИЕ

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

Основная задача практикума — ознакомление студентов с техникой проведения более сложных синтезов, включающих работу со сжатыми и сжиженными газами, получение и очистку исходных реагентов и растворителей с аналитическим контролем их концентрации и чистоты, а также ознакомление с некоторыми реакциями и методами, не вошедшими по разным причинам в общий практикум по органической химии на третьем курсе. Параллельно с работой в лаборатории студенты слушают лекционный курс «Современные методы органического синтеза», первые три главы данного пособия соответствуют частично разделам этого курса. Хотя по таким вопросам, как например синтезы на основе ацетилена и восстановление алюмогидридом лития, имеется достаточное число специальных монографий и обзорных статей, они мало пригодны для использования в качестве учебных пособий. Поэтому представлялось целесообразным предпослать описанию лабораторных работ краткие сведения о возможных применениях рассматриваемых методов синтеза, механизмах реакций и технике их проведения. Списки рекомендуемой литературы в конце каждой главы содержат ссылки на основные источники для более углубленного изучения, а также на оригинальные работы, послужившие основой предлагаемых методик.

Подбор практических работ отражает исторически сложившиеся и ставшие традиционными для органиков Ленинградского университета области научных интересов. Специальные раз-

дела по использованию карбенов для синтетических целей до сих пор не фигурировали в лабораторных практикумах. Реакция Фаворского, восстановление нитрозаминов и каталитическое гидрирование азинов также впервые предлагаются в качестве практических работ для студентов.

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

Первая глава книги написана Т. В. Мандельштам, вторая глава и приложение — Ю. П. Арцыбашевой и Б. В. Иоффе, третья глава — Б. В. Иоффе и Т. В. Мандельштам, четвертая глава — Б. А. Болотовым при участии Ю. П. Арцыбашевой и Б. В. Иоффе. В организации практикума, проверке и отработке методик деятельное участие принимала К. П. Каткова.

Профессор Б. В. Иоффе

Январь 1973 г.

Глава первая

СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ КАРБЕНОВ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КАРБЕНАХ

Карбенами называются электронейтральные соединения двухвалентного углерода, $:CR_2$.* Углерод в карбенах окружен лишь секстетом электронов (с учетом двух пар электронов связью $C-R$). Такое состояние углеродного атома является неустойчивым, поэтому карбены характеризуются малым периодом жизни и возникают лишь как промежуточные соединения в ходе некоторых химических реакций. К карбенам относятся метилен $:CH_2$, его гомологи и производные, образующиеся путем замены одного или обоих атомов водорода в метиле на атомы других элементов или на группы атомов. Соответственно этому различают следующие основные группы карбенов: алкил- и арилкарбены, например этилиден CH_3CH и дифенилкарбен $(C_6H_5)_2C$; галокарбены, например дибромкарбен $:CBr_2$; карбены с функциональной группой в качестве заместителя, например этоксикарбонилкарбен (иначе называемый карбэтоксикарбеном) $:CHCOOC_2H_5$, дицианоккарбен $:C(CN)_2$; кетоккарбены, имеющие карбонильную группу, связанную с секстетным углеродным атомом, например ацетилкарбен $:CHCOCH_3$; карбена-циклоалканы, то есть карбены, секстетный углеродный атом которых входит в состав углеродного цикла, например цикло-

пропилиден $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{array} \rangle C$:. Существуют карбены и с другими замещающими группами, однако в органическом синтезе они пока применяются не столь широко и поэтому здесь рассматриваться не будут.

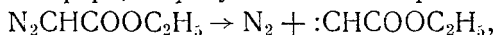
Соединения двухвалентного углерода $:CR_2$ могут существовать в двух состояниях: синглетном и триплетном, которые различаются между собой спиновым состоянием двух необобщенных электронов при двухвалентном углеродном атоме. При противоположных спинах необобщенных электронов эти последние занимают sp^2 -гибридную орбиталь, две другие такие же орби-

* Две точки у атома углерода обозначают неподеленную пару электронов.

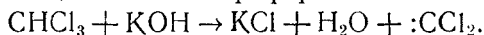
тали занимают электроны связей C—R. Одна *p*-орбиталь при этом остается свободной. Такое состояние карбена является синглетным. Если необобщенные электроны имеют одинаковые спины, то каждый из них занимает по *p*-орбитали, электроны связей C—R в этом случае оказываются на двух *sp*-гибридных орбиталях. Это состояние карбена является триплетным. Триплетные карбены, содержащие неспаренные электроны, имеют свойства свободных радикалов, а именно: при взаимодействии с субстратом они вызывают гомолитический разрыв связей в последнем, легко реагируют с веществами радикального типа, например, молекулярным кислородом, и так далее. Синглетные карбены, характеризующиеся наличием неподеленной электронной пары и вакантной *p*-орбитали, могли бы проявлять себя в химических реакциях и как доноры, и как акцепторы электронов. Опыт показывает, что карбены в этом состоянии обладают отчетливо выраженными электрофильными свойствами.

Из числа карбенов, применяющихся в органическом синтезе, одни реагируют только как синглетные, другие—как триплетные, а третьи в зависимости от условий их генерирования могут проявлять то одни, то другие свойства.

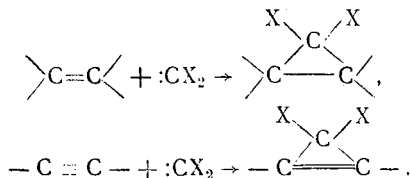
Образование карбенов зарегистрировано во многих химических реакциях, но для препаративной органической химии имеют значение лишь те из них, которые сопровождаются минимумом побочных процессов и исходные соединения которых наиболее доступны. К числу доступных источников карбенов относятся алифатические диазосоединения, легко разлагающиеся на карбен и молекулярный азот, и полигалогенопроизводные, которые при действии сильных оснований испытывают реакцию α -элиминирования с образованием галокарбена. Так, при разложении этилового эфира диазоуксусной кислоты, так называемого диазоуксусного эфира, образуется этоксикарбонилкарбен:



а при действии щелочи на хлороформ возникает дихлоркарбен:



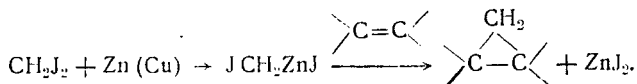
Образовавшийся карбен взаимодействует с окружающими молекулами, давая более устойчивые соединения. Если карбены возникают в среде ненасыщенных углеводородов, они присоединяются к кратной углерод-углеродной связи с образованием трехчленных колец:



Существенным при этом является то, что карбены взаимодействуют с самыми разнообразными партнерами от простейших олефинов и ацетиленов до политерпенов и стероидов. Значение

карбенов в органическом синтезе в первую очередь и состоит в возможности получения с их помощью различных производных циклопропана и других еще более напряженных малых циклов: циклопропенов, метиленициклопропанов, бициклобутанов.

Более детальное изучение кинетики и механизма некоторых реакций, ведущих к синтезу циклопропанов, привело к заключению, что не во всех этих реакциях участвуют карбены как кинетически независимые частицы. Так, при катализируемом медью разложении алифатических диазосоединений образуется не свободный карбен, как например при фотолизе тех же соединений, а комплекс карбена с катализатором, образовавшийся за счет донорно-акцепторных связей секстетного углерода и d -электронов меди. При α -элиминировании двух атомов галогена из молекулы полигалогенметана под действием алкиллития в некоторых случаях имеет место образование нестойкого литийорганического соединения. Эти промежуточные соединения называют связанными карбенами или карбеноидами,* поскольку, не являясь собственно соединениями двухвалентного углерода, в реакциях с олефинами и ацетиленами они ведут себя подобно свободным карбенам. Крайним выражением карбеноида является устойчивое цинкорганическое соединение состава $(\text{JCH}_2)_2\text{Zn} \cdot \text{ZnJ}_2$, образующееся при действии иодистого метилена на цинк-медную пару (реактив Симмонса-Смита), с помощью которого были получены многие циклопропаны:



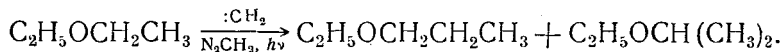
Как будет видно из дальнейшего, карбеноиды в синтетическом отношении имеют не меньшее, если не большее значение, чем свободные карбены, так как, являясь более стабильными, они реагируют более избирательно, следовательно, более однозначно.

Для свободных карбенов, полученных фотолизом или термолизом диазосоединений, характерной является способность к реакциям внедрения в связи C—H углеводородов, причем метилен реагирует с первичными, вторичными и третичными связями неизбирательно, давая продукты внедрения с выходом, соответствующим содержанию связей данного типа в соединении. При замене водорода в метиле на галоген или группу COOR стабильность карбена, а вместе с ней и избирательность в реакциях внедрения возрастают. В отдельных случаях такие реакции внедрения могут представить самостоятельный синтез

* Иногда карбеноидами называют изоэлектронные аналоги карбенов, содержащие вместо двухвалентного углерода гетероатомы (кремний, азот, германий, фосфор и др.). Здесь химия этих аналогов карбенов рассматриваться не будет и термин «карбеноид» будет использоваться только как синоним связанного карбена.

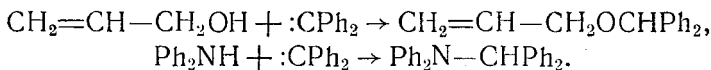
тический интерес. Для карбеноидов реакция внедрения в связь С—Н не является характерной.

Как карбены, так и карбеноиды способны к реакциям внедрения в связи между углеродом и гетероатомом (галогеном, кислородом, серой и др.). Так, простые эфиры при действии карбенов превращаются в свои гомологи:

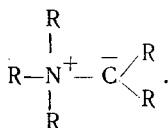


Особенно легко происходит реакция внедрения в связи повышенной реакционной способности, в частности связи аллильного или бензильного типа. В этом случае реакция внедрения может получить перевес над реакцией присоединения по кратной связи. Насыщенные алкилгалогениды испытывают реакцию внедрения только при действии фотохимически возбужденного карбена.

Соединения, содержащие подвижный атом водорода (первичные и вторичные амины, спирты), под действием карбенов испытывают реакцию внедрения по связям N—H и O—H соответственно:



Третичные амины и алкилсульфиды с карбенами образуют биполярные продукты присоединения — илиды — за счет неподеленной электронной пары гетероатома и электрондефицитного атома углерода:

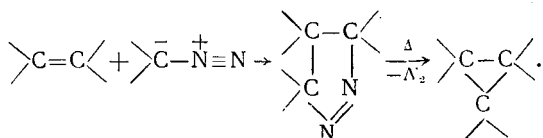


Помимо указанных реакций карбенов (циклоприсоединения и внедрения) для синтетических целей используют также их способность к изомеризации. В этой связи можно упомянуть перегруппировку Вольфа и синтез алленов из геминальных дибромциклопропанов по Дерингу. Эти реакции рассматриваются на стр. 28.

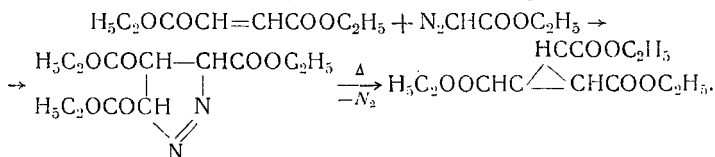
* * *

Многие реакции, описанные в этой главе, стали применяться для целей органического синтеза еще в прошлом веке, задолго до того, как было установлено, что действующим началом в этих реакциях являются карбены. К ним относятся синтез циклопропанов из алифатических диазосоединений и олефинов, перегруппировка Вольфа, синтез оксиальдегидов по Раймеру-Тиману. Утверждение единой точки зрения на механизм этих реакций было невозможным до тех пор, пока не удалось установить реальное существование соединений двухвалентного углерода.

Между тем существовало ошибочное мнение, что синтез циклопропанов реакцией алифатических diaзосоединений с любыми непредельными соединениями и ароматическими углеводородами идет при участии недиссоциированной молекулы diaзосоединения через промежуточное образование пиразолина по схеме



Это мнение основывалось на том, что при взаимодействии diaзосоединений с олефинами, имеющими электроотрицательные заместители, действительно вначале получались соответствующие пиразолины, которые далее при нагревании могли разлагаться с выделением азота и давать циклопропан:



Постепенно накапливались данные, свидетельствующие о промежуточном образовании соединений двухвалентного углерода в некоторых реакциях. Штаудингер (1912 г.); затем Райс и Глейзбрук (1934 г.) сумели доказать промежуточное образование «метиленовых бирадикалов», :CH_2 , :CHCNH_2 , при термическом или фотолитическом разложении diaзоуглеводородов, diaзометана и diaзоэтана. Роль соединений двухвалентного углерода в реакциях diaзоуксусного эфира с олефинами, протекающих при нагревании и в присутствии медных катализаторов, наиболее полно и последовательно выражена в работах И. А. Дьяконова (1949 г.). Этим автором было показано, что промежуточное образование пиразолина в реакциях с участием нуклеофильных олефинов не имеет места, что действующим началом в указанных условиях является частица, отличающаяся по своим свойствам от молекулы исходного diaзосоединения, и было высказано предположение, что такой частицей является «метиленовый бирадикал» $\text{:CHCOOC}_2\text{H}_5$.

Утверждению этой точки зрения на механизм термических, фотохимических и каталитических реакций алифатических diaзосоединений с олефинами помогло то обстоятельство, что примерно в это же самое время Хайн с сотрудниками доказал промежуточное образование соединений двухвалентного углерода при щелочном гидролизе галоформов (1950 г.), а Деринг и Гофман (1954 г.) продемонстрировали способность этих частиц присоединяться к олефинам с образованием геминальных дигалогенциклопропанов. Термин «карбены» был предложен Деринг

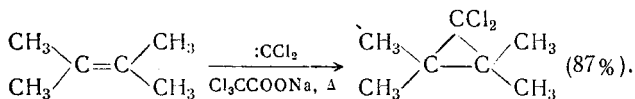
том, Уинстейном и Вудвордом в 1951 г. взамен старого определения «метиленовые бирадикалы», когда было показано (Скелл), что синглетные карбены с радикалами ничего общего не имеют.

После работы Деринга и Гофмана, которую можно рассматривать как первый пример синтетического использования галокарбенов, появилось большое количество исследований на эту же тему. В настоящее время химия карбенов бурно развивается как в теоретическом, так и в чисто синтетическом направлении. Карбеновым методом удалось получить самые разнообразные производные циклопропана, которые трудно или невозможно получить другими методами. Реакцией карбенов с олефинами и ацетиленами синтезированы многие напряженные соединения, исследование свойств которых имеет значение для развития теоретической органической химии. Эта реакция позволила синтезировать некоторые природные соединения или их аналоги, в том числе вещества, обладающие биологической активностью. Благодаря разработке карбенового метода синтеза стали доступными алкил- и алкилциклопропаны, которые могут найти применение как мономеры для получения новых синтетических полимерных материалов или использоваться как специальные виды топлива ввиду высокого теплосодержания трехчленного кольца.

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

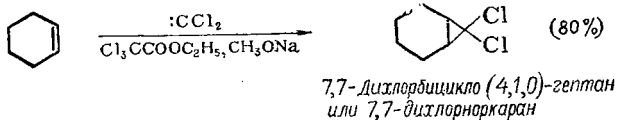
СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПАНОВ

Как уже было сказано, при образовании карбена в среде олефина получается циклопропан в результате реакции 1,1-циклоприсоединения:

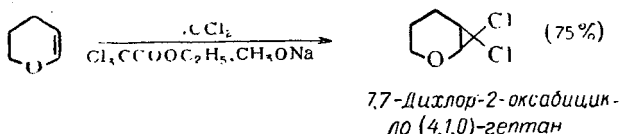
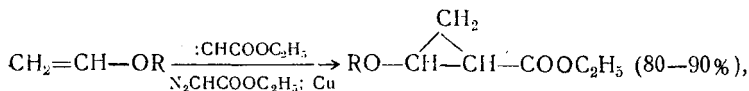


Эта реакция является настолько характерной, что ее используют для доказательства промежуточного образования карбенов в тех случаях, где оно только предполагается. Возможности широкого варьирования как карбенов, так и олефинов, гладкое течение реакции, достаточно высокие выходы конечных продуктов делают эту реакцию чрезвычайно ценной для синтеза самых разнообразных производных циклопропана.

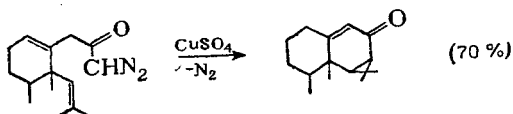
Взаимодействие карбенов с циклическими олефинами, содержащими кратную связь в кольце, приводит к образованию бициклических производных циклопропана, которые трудно получить другими методами, например:



Аналогично углеводородам ведут себя по отношению к карбенам ненасыщенные простые эфиры, а также их кремний- и серусодержащие аналоги. Особенно хорошо присоединяют карбены виниловые эфиры, имеющие открытую или замкнутую цепь атомов:



Карбены, имеющие ненасыщенные заместители, при благоприятном геометрическом расположении двойной связи и секстетного атома углерода, оказываются способными к реакции внутримолекулярного присоединения, в результате которого образуются различные полициклические системы. Эта реакция использовалась, в частности, при синтезе трициклического кетона, имеющего структуру природного сесквитерпена аристолон (реакция сопровождалась миграцией двойной связи в кольцо):

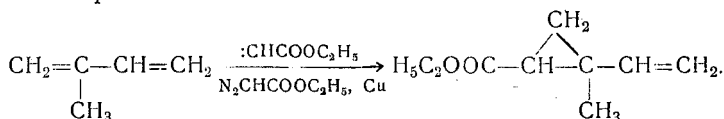


Взаимодействие карбена с олефином не удается осуществить лишь в некоторых случаях, когда при двойной связи олефина содержатся сильные электронакцепторные заместители. Так, этоксикарбонилкарбен практически не присоединяется к двойной связи эфиров фумаровой, малеиновой, акриловой кислот, α , β -ненасыщенных кетонов, не реагирует с акрилонитрилом. Напротив, при введении к двойной связи электрондонорных алкильных групп реакционная способность ее по отношению к карбенам тем больше, чем больше заместителей. Так, скорость присоединения дихлоркарбена к изобутилену в 90, а к тетраметилэтилену — в 600 раз больше, чем скорость его взаимодействия с пропиленом.

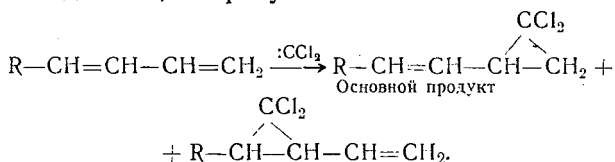
При введении к двойной связи заместителей, имеющих большой объем, начинает сказываться, однако, пространственное затруднение присоединению карбена и скорость взаимодействия его с олефином падает. Так, если скорость присоединения ди-

хлоркарбена к 1-метилциклогексену в 6 раз больше скорости его взаимодействия с незамещенным циклогексеном, то скорость реакции того же карбена с 1-циклогексилциклогексеном, наоборот, в два раза меньше.

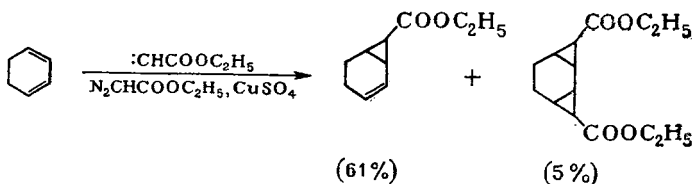
При взаимодействии карбенов с диенами наиболее отчетливо видна электрофильность карбенов. При неравноценных двойных связях в первую очередь реагирует та из них, которая более нуклеофильна. Так, в реакции этоксикарбонилкарбена с изопреном образуется эфир метилвинил-, а не изопропенилциклопропанкарбоновой кислоты:



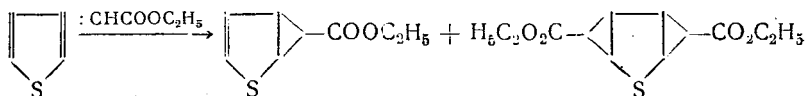
Следует обратить внимание на то, что у сопряженных диенов, содержащих электрондонорную группу (например, углеводородный радикал) на конце сопряженной системы связей, происходит передача влияния этой группы на противоположный конец диена, вследствие чего наиболее нуклеофильной оказывается монозамещенная двойная связь. Так, дихлоркарбен присоединяется почти исключительно к C_3-C_4 связи 1-фенилбутадиена-1,3, а продукты присоединения его к C_1-C_2 и C_3-C_4 связям пентадиена-1,3 образуются в отношении 6:4 соответственно:



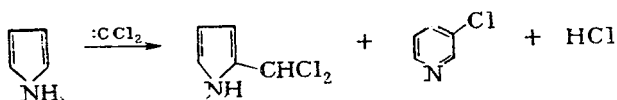
Алкадиены с открытой и замкнутой цепью углеродных атомов, с сопряженными и изолированными двойными связями могут присоединять карбены как по одной, так и по обеим двойным связям, так что в реакции всегда образуется смесь веществ:



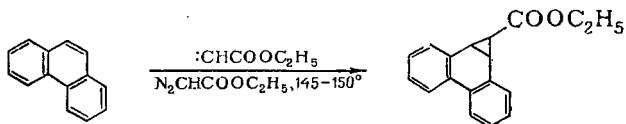
Пятичленные гетероциклы, тиофен и фуран, ведут себя по отношению к карбенам подобно сопряженным диенам и легко дают соответствующие продукты присоединения, например:



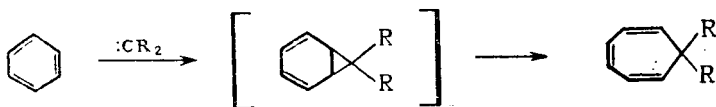
В случае пиррола атака карбена направляется на атом азота, который является более нуклеофильным, чем двойная связь. Перегруппировка промежуточно образовавшегося ильда приводит к образованию продуктов внедрения или продуктов расширения кольца:



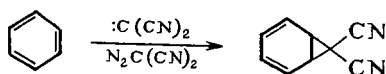
Углерод-углеродные связи ароматических колец значительно менее активны по отношению к карбенам, чем кратные связи олефинов и ацетиленов; это позволяет проводить реакцию карбена избирательно с участием кратных связей боковых цепей, не затрагивая ароматического ядра. При отсутствии кратных связей в боковых цепях карбены могут присоединяться и к ароматическим ядрам.* При этом многоядерные ароматические углеводороды реагируют с карбенами как олефины, давая производные циклопропана. Так, в реакции этоксикарбонилкарбена с фенантроном образуется эфир дибензноксикарбадиенкарбоновой кислоты с выходом 57%:



Реакции одноядерных ароматических углеводородов и их производных с карбенами, как правило, осложняются вторичным процессом — валентной изомеризацией первоначально образующихся производных норкарadiens в соответствующие производные циклогептатриена (тропилидена):



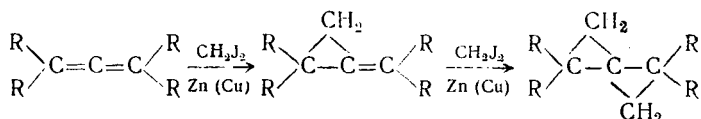
В некоторых случаях, однако, первичные продукты реакции оказываются устойчивыми. Так, при действии на бензол дицианпокарбеном получается 7,7-дицианоноркарбадиен:



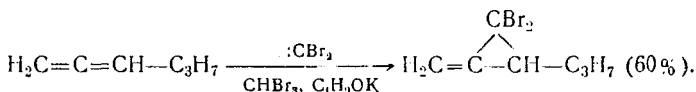
* Подробнее см. Домарева-Мандельштам Т. В. Реакции карбенов с ароматическими соединениями. В кн.: Современные проблемы органической химии. 1969. Изд-во Ленингр. ун-та, с. 151—187.

СИНТЕЗ МЕТИЛЕНЦИКЛОПРОПАНОВ И СПИРАНОВ

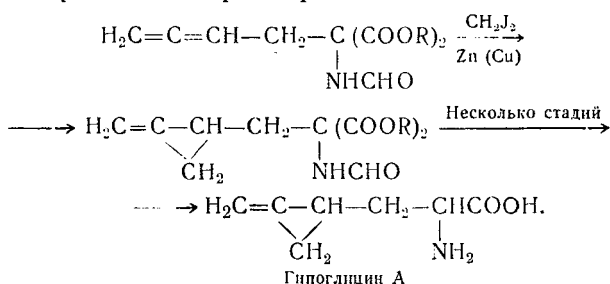
Взаимодействие карбенов и карбеноидов с углеводородами, содержащими кумулированные двойные связи, приводит к образованию метиленициклопропанов, а при дальнейшем действии реагента — к образованию спиропентанов:



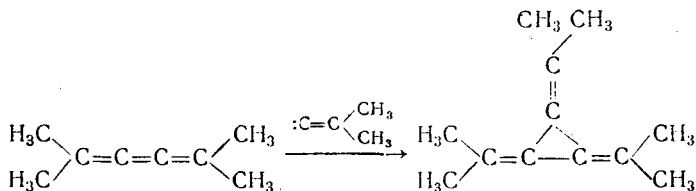
Двойное присоединение карбенов к алленам является в настоящее время единственным общим методом синтеза спиропентанов. Присоединение карбенов к алленам подчиняется тем же закономерностям, что и реакции с сопряженными и несопряженными диенами: при двух неравноценных связях в первую очередь реагирует наиболее нуклеофильная:



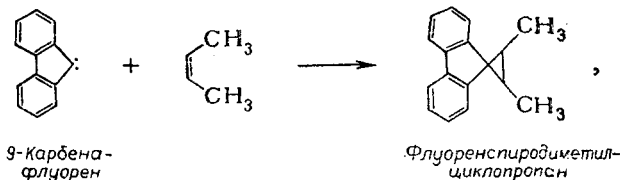
Реакции карбенов с алленами позволили получить ряд интересных соединений, в частности, гипоглицин А — вещество, понижающее содержание сахара в крови:



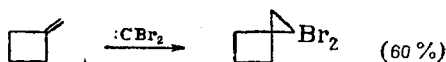
Подобно алленам с карбенами реагируют и другие кумулены. Так, реакцией изобутенилидена с 2,5-диметилгексатриеном-2,3,4, был получен трис(изопропилиден)циклопропан — представитель ряда так называемых радиаленов:



Спираны, содержащие разные по размеру кольца, могут быть получены реакцией олефинов с карбенацклоалканами, например:



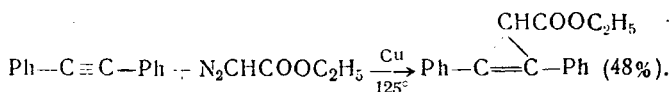
а также взаимодействием карбенов с метиленциклоалканами:



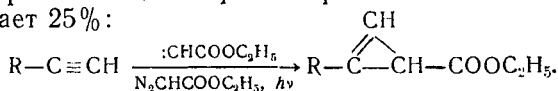
1,1-Дибромспиро (2,2) гексан

СИНТЕЗ ЦИКЛОПРОПЕНОВ, ФУРАНОВ, БИЦИКЛОБУТАНОВ РЕАКЦИЕЙ КАРБЕНОВ С АЦЕТИЛЕНАМИ

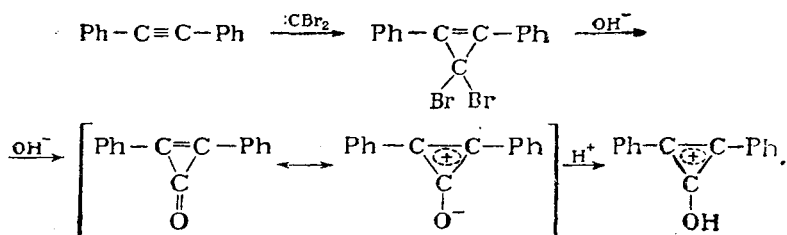
Реакция карбенов с ацетиленами представляет собой удобный метод синтеза соединений ряда циклопропена. Впервые такая реакция была осуществлена И. А. Дьяконовым и М. И. Комендантовым в 1956 г. Этими авторами было показано, что при разложении диазоуксусного эфира в присутствии толана образуется этиловый эфир 2,3-дифенилциклопропенкарбоновой кислоты:



Подобным образом реагируют и другие дизамещенные ацетилены. Монозамещенные ацетилены удается вводить в реакцию с этоксикарбонилкарбеном лишь при температуре от 0 до 18° в условиях фотолитического разложения диазоуксусного эфира. Выход эфира алкилциклопропенкарбоновой кислоты при этом не превышает 25%:

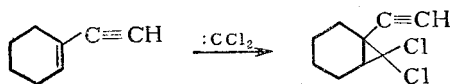


Несмотря на малые выходы в отдельных реакциях, карбеновый метод синтеза циклопропенов в настоящее время используется очень широко, так как он является общим методом получения этих соединений. Таким путем в 1959 г. Курсанов, Вольпин и Корешков получили с выходом 28% дифенилциклопропенон — соединение, относящееся к числу небензондных ароматических соединений:



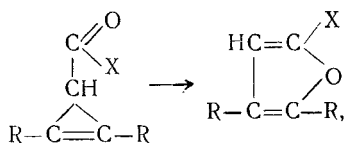
Действием минеральной кислоты на дифенилциклопропенон можно получить соль ароматического катиона циклопропенилия.

В сопряженных винилацетиленовых углеводородах двойная связь оказывается более активной по отношению к карбену, чем тройная, что позволяет получать ацетиленилциклопропаны из енинов. Так, в реакции дихлоркарбена с 1-этинилциклогексеном с выходом 45% получается 1-этинил-6,6-дихлорбицикло(4,1,0)-гептан:



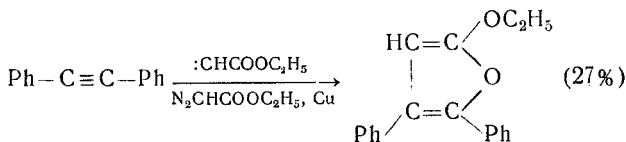
В тех случаях, однако, когда карбен получают разложением алифатического диазосоединения в присутствии меди или ее солей, может произойти обращение сравнительной реакционной способности двойной и тройной связи. Известно, что медь и ее соли образуют комплексы с π -электронами двойных и тройных углерод-углеродных связей, причем в последнем случае эти комплексы оказываются более прочными. Одновременно на поверхности медного катализатора происходит адсорбция, а затем разложение диазосоединения, служащего источником карбена. Предполагают, что преимущественное присоединение карбена к тройной связи енина в этих условиях объясняется тем, что число ацетиленовых фрагментов енина на поверхности катализатора больше, чем число более слабо удерживаемых олефиновых фрагментов.

Эфиры 1,2-дизамещенных циклопропен-3-карбоновых кислот и циклопропенилкетоны, образующиеся при присоединении соответствующих карбенов к дизамещенным ацетиленам, оказались способными к изомеризации в алкокси- или, соответственно, в алкилфураны:

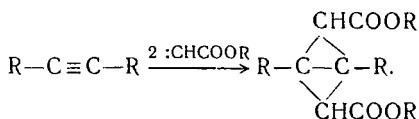


где $\text{X}=\text{OR}'$, Alk, Ar.

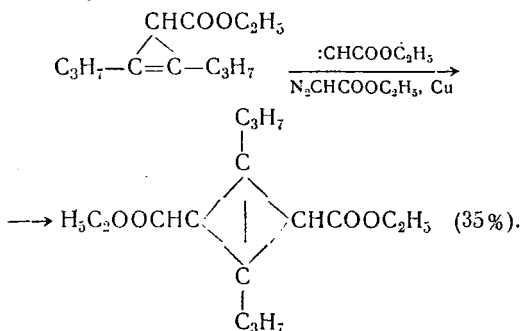
Выход фуранов достигает 90%. Катализатором этой изомеризации являются те же соединения меди, которые катализируют разложение диазосоединения и присоединение карбена к ацетилену. Таким образом, синтез фуранов можно осуществить взаимодействием ацетилена и карбена в одну стадию:



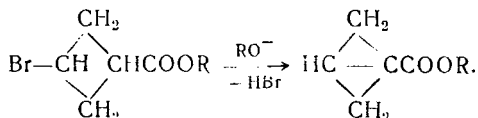
Действие на дизамещенный ацетилен избытка источника карбена приводит к двойному присоединению карбена к тройной связи и образованию бициклобутана:



Тот же результат может быть получен при действии источника карбена на циклопропен:



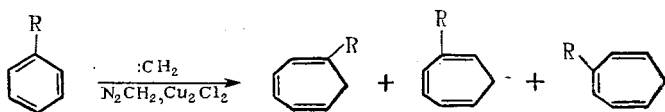
В настоящее время эта реакция является почти единственным способом получения бициклобутанов, не содержащих электроотрицательных заместителей у диагональной связи. Альтернативный способ получения производных бициклобутана—реакцией 1,3-элиминирования элементов галогеноводорода от эфиров 3-галогензамещенных циклобутанкарбоновых кислот или циклобутанкетонов—неизбежно приведет к образованию бициклобутанов с функциональной группой в 1-ом положении, так как отщепление протона становится возможным только благодаря соседству такой группы:



РЕАКЦИЯ РАСШИРЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА

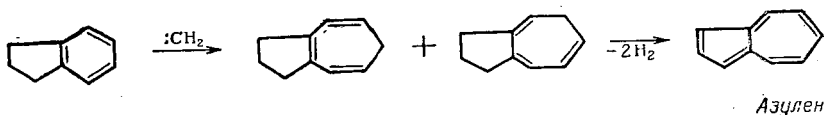
Реакция расширения ароматического кольца бензола и его гомологов с помощью карбенов лежит в основе синтеза разнообразных производных тропилидена, которые интересны в частности тем, что из них могут быть получены небензоидные ароматические соединения с семичленным кольцом.

Сам тропилиден и его гомологи удобно получать по методу Мюллера действием на ароматические углеводороды диазотаном в присутствии солей одновалентной меди. Выходы алкилтропилиденов достигают 80%:

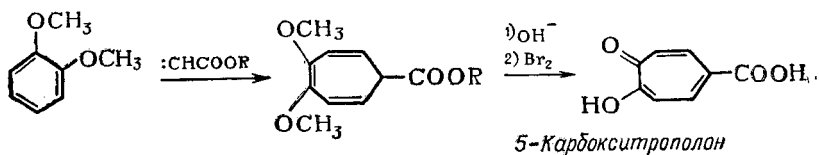
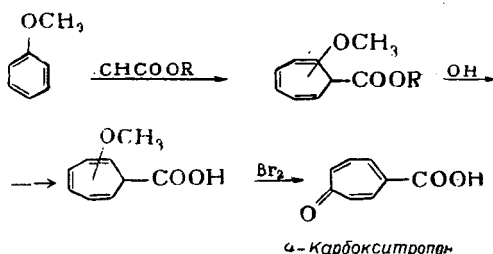


Если вместо каталитического разложения диазометана применить его фотолиз, то наряду с тропилиденами образуется значительное количество продуктов внедрения карбена в связь C—H исходного углеводорода.

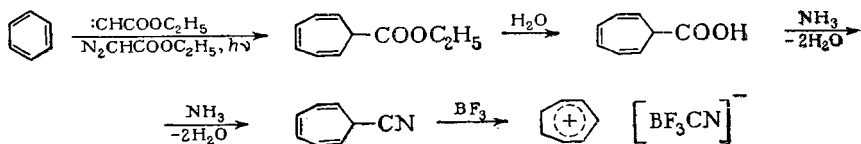
Взаимодействие карбенов с ароматическим ядром индана приводит к образованию тропилиденов, которые могут быть далее превращены в азулен, небензоидный ароматический углеводород, содержащий подобно нафталину 10 π -электронов:



Взаимодействие карбенов с эфирами фенолов приводит к тропилиденам, которые являются исходным соединением для синтеза тропонов и трополонов:

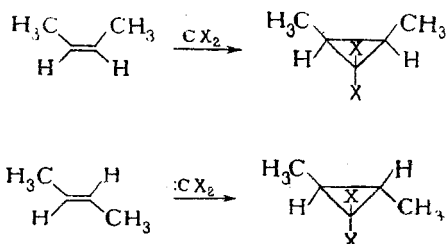


Наконец, замещенные карбены в реакции с ароматическими соединениями дают тропилидены, которые могут служить исходным материалом для синтеза солей ароматического катиона тропилия или его гомологов, например:



СТЕРЕОХИМИЯ И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КАРБЕНОВ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Большим достоинством карбенового метода синтеза циклопропанов является то, что в ряде случаев можно заранее предсказать стереохимию синтезируемого циклопропана. Присоединение синглетных карбенов к олефинам является *цис*-стереоспецифичным.* Это значит, что *цис*-олефины в этих реакциях дают циклопропаны с *цис*-расположением заместителей, а *транс*-олефины приводят к *транс*-циклопропанам:



В противоположность этому триплетные карбены реагируют с олефинами нестереоспецифично, образуя смесь *цис*- и *транс*-циклопропанов и из *цис*- и из *транс*-олефина. Стереоспецифичность реакции карбенов с олефинами связана с ее механизмом.

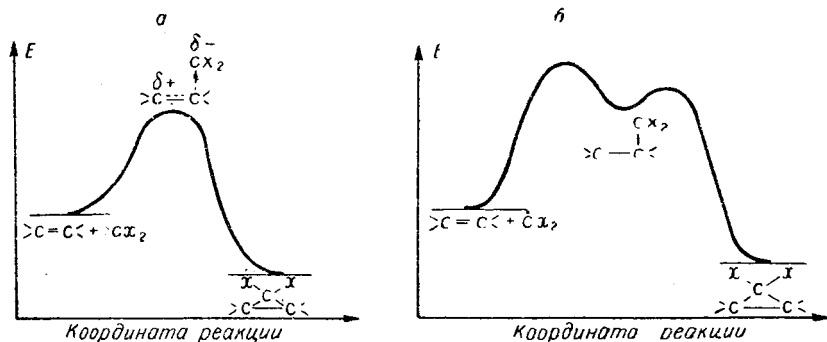


Рис. 1. Энергетическая диаграмма реакции присоединения синглетного (а) и триплетного (б) карбена к олефину.

Присоединение синглетного карбена к кратной связи является согласованной реакцией, т. е. идет через одно переходное состояние (рис. 1а). Это переходное состояние является несим-

* Стереоспецифичными называются реакции, в результате которых стереоизомерно различные исходные соединения приводят к стереоизомерно различным продуктам. (Илиел Э. Стереохимия соединений углерода. М., «Мир», 1965, с. 347).

метричным и имеет частично ионный характер (рис. 2). Оно образуется при взаимодействии π -связи олефина с вакантной p -орбиталью секстетного углерода. При этом на олефиновом фрагменте возникает дробный положительный заряд. Отсюда понятно, что чем больше электрондонорных заместителей содержит олефин, тем более стабилизировано переходное состояние и тем скорее произойдет реакция.

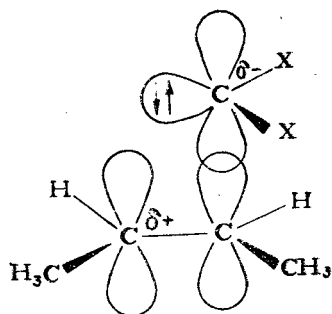


Рис. 2. Переходное состояние реакции синглетного карбена с *цис*-бутеном-2.

Существенным является то, что переходное состояние реакции имеет высокий барьер активации для внутреннего вращения вокруг $C-C$ -связи и низкий активационный барьер для замыкания трехчленного кольца. Следствием этого является сохранение взаимной пространственной ориентации заместителей при двойной связи олефина в циклопропане, т. е. строгая *цис*-стереоспецифичность реакции.

Триплетный карбен не способен к синхронному, согласованному присоединению к олефину, его присоединение к кратной связи происходит двухстадийно через промежуточное образование бирадикала (см. рис. 1, б и 3). В бирадикале внутреннее вращение вокруг связи $C-C$ не имеет активационного барьера, поэтому реакция циклоприсоединения протекает нестереоспецифично.

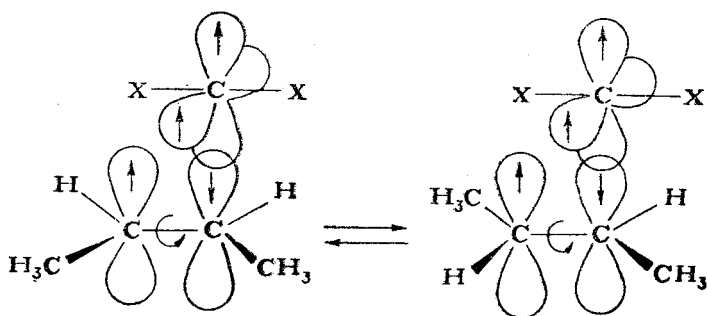
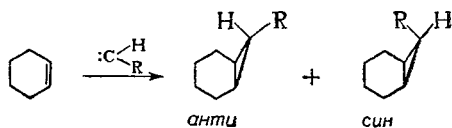


Рис. 3. Переходное состояние реакции триплетного карбена с *цис*-бутеном-2.

Реакции несимметрично замещенных карбенов $:CHR$ с монозамещенными или *цис*-дизамещенными олефинами могут привести к образованию двух циклопропанов с *син*- и *анти*-ориентацией группы R :



Реакция часто приводит к образованию преимущественно одного из двух возможных стереоизомеров, т. е. является стереонаправленной (стереоселективной).^{*} Стереонаправленность реакций карбенов оказывается различной у разных карбенов, так как она зависит от многих факторов (способа получения карбена, концентрации реагентов и т. д.) и в том числе от электронных и пространственных взаимодействий заместителей олефина и карбена в переходном состоянии реакции. Поляризуемость заместителей карбена помогает стабилизации переходного состояния *син*-присоединения, и, следовательно, чем выше поляризуемость, тем больше процент продукта с *син*-конфигурацией. В противоположном направлении действует стерический фактор: чем больше объем заместителей олефина и карбена, тем выход *син*-аддукта ниже. Взаимодействие этих факторов приводит к тому, что одни карбены, например иод- или фенилкарбен, проявляют преимущественно *син*-стереоселективность, другие, как например этоксикарбонилкарбен, связанный в комплекс с катализатором, отличаются *анти*-стереоселективностью.

СПОСОБЫ ГЕНЕРИРОВАНИЯ КАРБЕНОВ

Под общим названием «карбеновый метод синтеза» объединяются весьма разнообразные реакции, поскольку используют различные предшественники карбенов и способы их разложения. Общей для всех этих процессов является вторая стадия — собственно взаимодействие карбена с ненасыщенным соединением. Поскольку все карбены являются чрезвычайно реакционноспособными частицами, необходимо, чтобы в момент своего образования они были окружены как можно большим числом молекул вещества, с которым их предполагается ввести во взаимодействие. В противном случае произойдет стабилизация карбена за счет молекул исходного соединения или растворителя. Практически дело сводится к использованию возможно большего избытка олефина или ацетилена по отношению к источнику карбена (в том случае, если последний является менее доступным, чем соответствующие непредельные соединения), интенсивному перемешиванию реакционной смеси и медленному добавлению источника карбена. Если акцептор карбена в условиях опыта находится в твердом или газообразном состоя-

^{*} Под стереоселективным синтезом понимают такой синтез, который приводит к одному диастереомеру данного строения со значительным преобладанием над всеми остальными возможными диастереомерами (Илиел Э. Стереохимия соединений углерода. М. «Мир», 1965, с. 317).

нии или если это вещество является труднодоступным соединением и не может быть взято в избытке, реакцию ведут в растворителе. В качестве растворителя используют главным образом насыщенные углеводороды (пентан, гексан, декалин), которые относительно менее подвержены действию карбенов или их предшественников, чем соединения других классов.

Желательно, чтобы температура карбенового синтеза была минимальной для данного способа генерирования карбена, так как и продукты реакции, и непредельные соединения являются веществами, склонными к различным превращениям при повышенной температуре. Методика проведения первой стадии процесса — получения карбена — оказывается различной в зависимости от выбранного предшественника карбена.

Разложение алифатических diaзосоединений. Одним из важнейших методов генерирования карбенов является разложение алифатических diaзосоединений. Разложение может быть достигнуто тремя способами: фотохимическим, термическим или термокаталитическим.

Фотолитическое разложение алифатических diaзосоединений в препаративных целях используют сравнительно редко из-за малой селективности образующегося при этом карбена, а также из-за возможности вторичных, индуцированных светом превращений продуктов реакции. Этот метод используется, главным образом, при синтезе термически нестойких соединений (например, упоминавшихся выше эфиров циклопропенкарбоновых кислот) и для осуществления перегруппировки Вольфа (см. ниже).*

Для разложения алифатических diaзосоединений требуется свет разной длины волны в зависимости от строения diaзосоединения. Так, diaзометан разлагается уже на солнечном свете. Квантовый выход** разложения diaзометана, вызванного светом с длиной волны (λ) 436 нм, равен 4, т. е. при этом образуются частицы достаточно богатые энергией для того, чтобы обеспечить развитие цепной реакции. Разложение diaзоуксусного эфира идет с квантовым выходом $\gamma > 1$ лишь при освещении светом с $\lambda = 280$ нм, а для разложения diaзокетонов требуется свет с еще более короткой волной.

Термическое разложение алифатических diaзосоединений требует довольно высокой температуры. Так, diaзоуксусный эфир разлагается лишь при нагревании выше 160°. Поэтому этот способ генерирования карбенов целесообразно использовать в тех случаях, когда акцептором является высококипящее соединение и продукт реакции термически устойчив. Техника

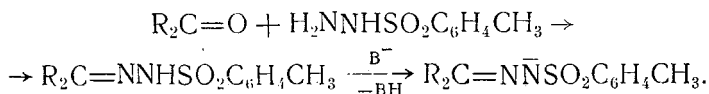
* С техникой проведения фотохимических реакций можно познакомиться в книге Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. М., ИЛ, 1963, гл. 20, 21, 26.

** Квантовый подход (γ) показывает отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов света. $\gamma > 1$ характеризует цепной процесс.

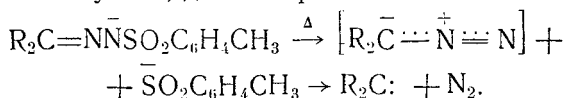
проведения термоллиза диазосоединения в олефине несложна. Диазосоединение или раствор его в олефине или инертном растворителе добавляется по каплям к хорошо перемешиваемому олефину, нагретому до температуры разложения данного диазосоединения. За ходом реакции следят по выделению азота. С этой целью на пути азота помещают счетчик пузырьков или собирают выделяющийся газ в газометр. Очень важно убедиться в том, что ранее добавленная порция диазосоединения действительно разложилась, и только после этого добавлять следующую порцию, так как накопление в реакционном сосуде непрореагировавшего диазосоединения может привести к взрыву.

Реакцию между диазосоединением и легкокипящим олефином приходится вести в автоклаве, рассчитанном на увеличение давления в системе вследствие выделения азота.

Термоллиз применяется также для получения карбенов по методу Бамфорда-Стивенса. Этот метод состоит в следующем. Карбонильное соединение превращают в кристаллический гидразон действием гидразида *n*-толуолсульфокислоты (так называемого тозилгидразина), и полученный тозилгидразон переводят в соль действием сильного основания (B^-), например алкиллития, гидрида натрия или алкоголятов щелочных металлов:



Сухая соль или суспензия ее в высококипящем апротонном растворителе подвергается пиролизу, причем образуется диазосоединение. Некоторые диазосоединения могут быть выделены и потом разложены в среде олефина обычными методами, другие разлагаются тут же, давая карбен:



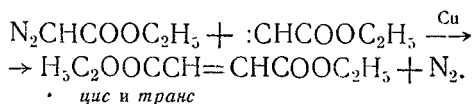
Этим методом получают алкил-, диалкил-, арилкарбены и карбенациклоалканы.

Термокаталитическое разложение алифатических диазосоединений обычно осуществляется в присутствии мелкоизмельченной металлической меди («медной бронзы») или солей одно- и двухвалентной меди (безводного сульфата, стеарата, галогенидов, комплексов галогенидов с эфирами фосфорной кислоты и др.). Выбор катализатора и его количество зависят от конкретных условий опыта: нуклеофильности, способности к комплексообразованию акцептора карбена, устойчивости диазосоединения и др. Наиболее активным катализатором считаются соединения одновалентной меди, наименее активным — медная бронза. Сульфат меди занимает промежуточное положение.

Особенно большое значение имеет выбор катализатора при проведении реакции диазосоединений с ацетиленовыми углево-

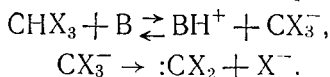
дородами, когда в зависимости от этого конечным продуктом оказывается либо циклопропен, либо фуран. Для синтеза циклопропенов рекомендуется использовать медную бронзу. Если в качестве катализатора взять сульфат меди, то его количество не должно превышать 0,001 моля на 1 моль диазосоединения. Для получения фуранов требуется в 10 раз большее количество сульфата меди. Температура, при которой происходит термокаталитическое разложение диазосоединений, тоже различна для разных соединений. Синтезы с участием диазометана проводят как при низкой температуре (-40°), так и при температуре порядка $+80^\circ$. Диазоуксусный эфир разлагается в присутствии катализатора при нагревании до $80-120^\circ$, разложение диазомалонового эфира происходит при $100-150^\circ$.

Техника проведения опыта по термокаталитическому разложению диазосоединения в непредельном углеводороде аналогична технике проведения термического опыта. Основным побочным продуктом, с которым приходится иметь дело при проведении термокаталитической реакции диазоуксусного эфира, является смесь эфиров фумаровой и малеиновой кислот, образующихся в результате взаимодействия на поверхности катализатора карбэтоксикарбена с недиссоциированной молекулой диазоуксусного эфира:



Ввиду высокой температуры кипения этих эфиров (диэтилфумарат, т. кип. 218° , диэтилмалеат, т. кип. 225°) их часто бывает трудно отделить от продуктов реакции. В этих случаях реакцию смесь либо подвергают щелочному гидролизу и выделяют аддукт в виде кислоты, либо обрабатывают ее раствором перманганата калия. Непредельные эфиры при этом окисляются и переходят в водный раствор, а циклопропаны остаются в органическом слое.

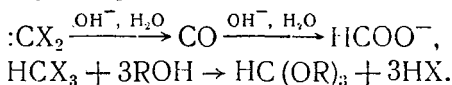
Реакции α -элиминирования. Для получения гало-, дигало- и некоторых алкил- или арилкарбенов используют реакцию α -элиминирования галогеноводорода или галогена из молекулы галогенопроизводного. В общем виде этот классический метод получения дигалокарбенов состоит в отщеплении основанием (В) протона от молекулы галоформа и последующей диссоциации аниона CX_3^- на анион X^- и дигалокарбен:



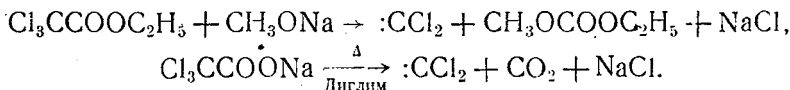
Роль основания в этой реакции могут выполнять алкоголяты щелочных металлов или даже водная концентрированная щелочь. Из алкоголятов наилучшим является трет.-бутилат калия, представляющий собой самое сильное основание из всех известных в органической химии. При использовании в качестве осно-

вания водной щелочи в реакционную смесь добавляют солянокислый триэтилбензиламмоний, образующий растворимую в органическом слое гидроокись.

Реакции с участием дихлор- или дибромкарбена, полученного с помощью трет.-бутилата калия, могут осуществляться при пониженной температуре, что удобно при использовании низкокипящего олефина. Реакции в водной среде проводят при комнатной температуре. Количество добавляемой соли аммония составляет примерно 0,01—0,005 моля на 1 моль щелочи. К хорошо перемешиваемой суспензии основания в олефине (в случае надобности применяют инертный растворитель) прибавляют по каплям галоформ с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси оставалась в заданных пределах. Соотношение основания и галоформа должно составлять примерно 1,2 : 1, чтобы к концу реакции не оставалось непрореагировавшего галоформа, который трудно отделить от продуктов реакции. В реакцию с труднодоступным олефином целесообразно вводить избыток галоформа и основания. Побочно образуются соли и эфиры ортомуравьиной кислоты, которые обычно легко отделяются от продуктов реакции:

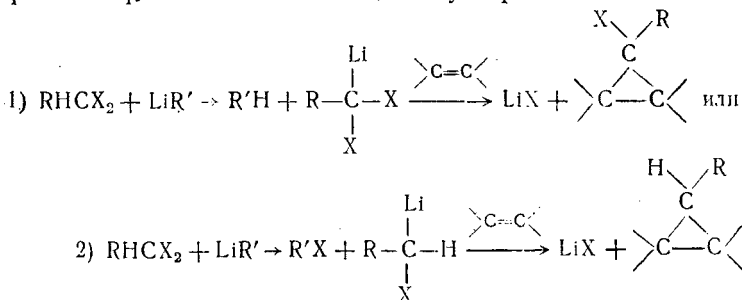


Дихлоркарбен может быть получен также действием метилата натрия на эфир трихлоруксусной кислоты или пиролизом соли этой кислоты:



Последний способ удобен в тех случаях, когда сильно щелочная среда нежелательна. Дифторкарбен обычно получают из смешанных галогенидов типа $CHBrF_2$ или $CHClF_2$.

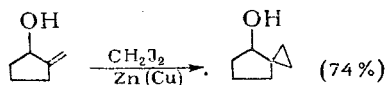
Большое применение в органическом синтезе нашел метод получения циклопропанов с помощью литийорганических соединений. При взаимодействии LiR с галогенопроизводными промежуточно образуется новое литийорганическое соединение, которое взаимодействует с олефином подобно карбену, давая циклопропан. При этом возможны два пути реакции:



В первом случае, который реализуется главным образом при $X = \text{Cl}$, продуктом реакции является галогенциклопропан, т. е. литийорганическое соединение ведет себя как хлоралкилкарбеноид; во втором случае, осуществляющемся при $X = \text{Br}, \text{I}$, образуется циклопропан, не содержащий галогена, т. е. промежуточное соединение ведет себя как алкилкарбеноид.*

Ряд геминальных дигалогенциклопропанов был получен при взаимодействии олефина с дигалокарбеном, который образовался при термоллизе ртутьорганических соединений. Источником дихлор- и дибромкарбена может быть соответствующая фенилтригалометилртуть, PhHgCX_3 , разложение которой происходит уже при 80° .

Реакция Симмонса — Смита. Превращение олефинов в циклопропаны («циклопропанирование») по методу Симмонса — Смита с использованием иодистого метилена и цинк-медной пары представляет собой один из самых удобных способов синтеза трехчленных колец и в ряде случаев оказывается выгоднее, чем реакции свободных карбенов. Этим методом, например, удается получать с высокими выходами спирты циклопропанового ряда, исходя из β , γ -ненасыщенных спиртов:



2-Оксистиро (4,2)гептан

Рассмотренные выше методы такой возможности не дают, так как гидроксильная группа исходного непредельного спирта не является инертной ни по отношению к карбенам, ни по отношению к их предшественникам. Благодаря реакции Симмонса — Смита удается получать циклопропилкетоны в одну стадию, исходя из α , β -непредельных кетонов. Однако, эта реакция удается лишь с неизолизирующимися кетонами.

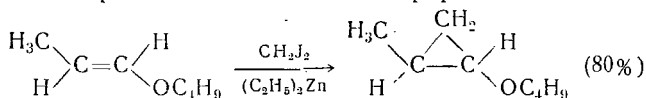
Если двойные связи, сопряженные с электроотрицательными группами, в реакции с карбенами, полученными из диазосоединений или путем α -элиминирования, являются малоактивными, то в реакции Симмонса — Смита, наоборот, карбонильная группа в некоторой степени даже ускоряет реакцию благодаря взаимодействию кислорода и цинка в переходном состоянии процесса. Аналогичное влияние оказывает и гидроксил, находящийся в аллильном положении.

Существует несколько способов осуществления этой реакции, различающихся главным образом методом приготовления цинк-медной пары. Наиболее распространенный метод состоит в обработке цинковой пыли раствором сульфата меди. Полученный реактив тщательно отмывают от водорастворимых солей

* Описание экспериментальных условий перечисленных выше способов генерирования гало- и дигалокарбенов можно найти в обзоре Пархэма У. Э. и Швейцера Э. Э. — В кн.: Органические реакции. Т. 13, М., «Мир». 1966, с. 66.

и высушивают. К суспензии такой пары в абсолютном эфире прибавляют кристаллик иода, затем олефин и иодистый метилен. После кипячения в течение определенного срока (порядка 24 часов) эфирный раствор декантируют от мелкоизмельченной меди, промывают насыщенным раствором хлористого аммония, сушат и перегоняют. Соответствующие циклопропаны образуются с выходами 30—60%. Однако результаты часто невоспроизводимы. Это объясняется тем, что препарат цинк-медной пары, полученный данным способом, быстро портится при соприкосновении с влагой воздуха. Более удобный метод приготовления цинк-медной пары состоит во взаимодействии цинковой пыли с хлористой медью Cu_2Cl_2 в атмосфере азота в среде кипящего диэтилового эфира. К полученному таким образом реагенту, не выделяя его из смеси, добавляют олефин и иодистый метилен; в данном случае нет необходимости в активации иодом. Такой способ ведения реакции дает воспроизводимые и высокие (до 90%) выходы соответствующих циклопропанов.

Реакция циклопропанирования может быть осуществлена в гомогенной фазе, если вместо цинк-медной пары использовать диэтилцинк. Этот метод оказывается наиболее приемлемым для циклопропанирования олефинов, склонных к катионной полимеризации, которая в случае применения цинк-медной пары может быть инициирована образующимся в реакции электрофильным ZnJ_2 (кислота Льюиса). Таким путем можно получать алкоксициклопропаны из виниловых эфиров:



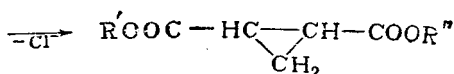
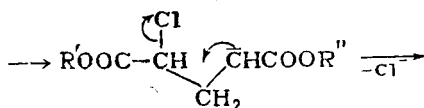
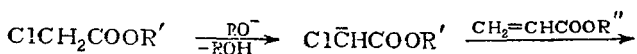
ОГРАНИЧЕНИЯ КАРБЕНОВОГО МЕТОДА СИНТЕЗА ТРЕХУГЛЕРОДНЫХ КОЛЕЦ

Ограничения карбенового метода синтеза напряженных циклов связаны главным образом с высокой реакционной способностью карбенов, вследствие чего в реакции бывает затронута не только кратная связь, но и другие связи субстрата. Для повышения избирательности реакции целесообразно использовать не свободные карбены, а менее реакционноспособные карбеноиды.

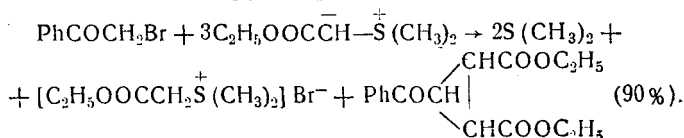
По отношению к двойным связям с пониженной электронной плотностью карбены и многие карбеноиды оказываются неактивными, поэтому карбеновым методом редко удается получать циклопропаны, имеющие электроотрицательные заместители у двух или трех углеродных атомов кольца. Для синтеза таких соединений приходится использовать другие, «некарбеновые» методы.* Так, например, для получения эфиров 1,2-циклопро-

* Циклопропан, его гомологи и некоторые производные также могут быть получены «некарбеновыми» методами. Поскольку эти методы в целом не имеют преимуществ перед рассмотренными ранее синтетами с участием карбенов, а в ряде случаев и уступают им, здесь они обсуждаться не будут.

пандикарбоновых кислот удобно использовать метод Маккоя, заключающийся во взаимодействии эфиров α -хлорзамещенной и α , β -непредельной кислот в присутствии метилата натрия:



Соединения, содержащие несколько электроотрицательных групп в трехуглеродном кольце, можно получить разложением Δ^1 -пиразолинов (см. стр. 9) или недавно разработанным методом, основанным на взаимодействии α -галогензамещенных карбонильных соединений с серусодержащими илидами, например:



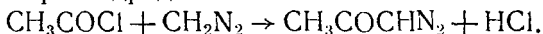
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КАРБЕНОВ И КАРБЕНОИДОВ

ПЕРЕГРУППИРОВКА ВОЛЬФА *

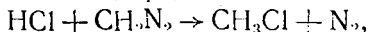
Синтез гомологичных кислот по Арндту — Эйстерту. Один из самых удобных методов синтеза гомологичных кислот предложен Арндтом и Эйстертом и основан на способности кетокарбенов, содержащих кетогруппу по соседству с секстетным атомом углерода, претерпевать перегруппировку Вольфа:



Кетокарбен в этой реакции получают разложением диазокетона, который в свою очередь готовят действием избытка диазометана на хлорангидрид кислоты:

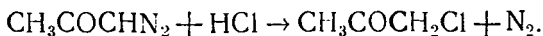


Избыток диазометана нужен для связывания выделяющегося при реакции хлористого водорода:

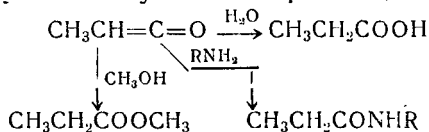


* О механизме перегруппировки Вольфа и ее препаративном применении подробнее см. Родина Л. Л. и Коробичина И. К. Перегруппировка Вольфа — «Усп. хим.», 1967, т. 36, с. 611—635.

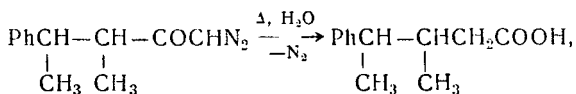
иначе он будет взаимодействовать с диазокетоном с образованием хлоркетона:



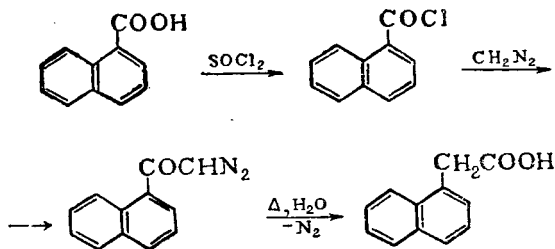
Кетены, образующиеся в результате перегруппировки Вольфа, в большинстве случаев являются нестойкими соединениями и взаимодействуют с растворителем (водой, спиртом, амином), давая карбоновую кислоту или ее производное:



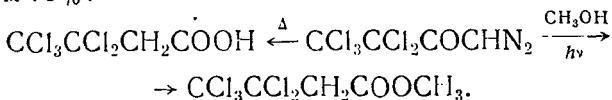
Так, например, α -метил- β -фенилвалериановая кислота получена на разложении соответствующего диазокетона с выходом 81%:



а α -нафтойная кислота превращена в нафтилуксусную:



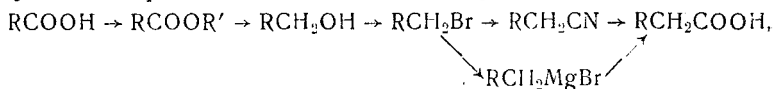
Разложение диазокетонов (перегруппировку Вольфа) можно осуществить в присутствии катализатора — окиси серебра — термически или фотолитически. Последний способ является наилучшим, так как позволяет получать наиболее чистые продукты и с наибольшими выходами. Так, термолиз диазометилпентахлорэтилкетона в среде бензильного спирта привел к образованию β , β , γ , γ , γ -пентахлормасляной кислоты с выходом всего 34%, в то время как фотолитиз того же диазокетона в метаноле дал метиловый эфир замещенной масляной кислоты с выходом 70%:



Мягкие условия реакции позволяют применять перегруппировку Вольфа для получения сложных соединений, содержащих различные функциональные группы. Таким путем, например, α -аминокислоты гладко превращаются в β -аминокислоты. Диа-

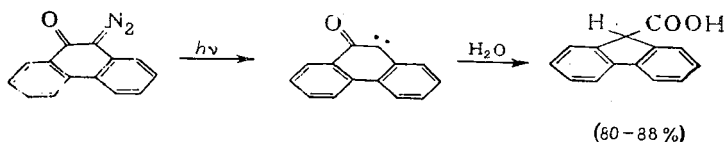
зокетоны, содержащие кратные связи в радикале, при фотоллизе дают карбены, которые претерпевают перегруппировку скорее, чем реакцию внутри- или межмолекулярного циклоприсоединения, а потому дают возможность получать непредельные гомологичные кислоты.

Реакция Арндта — Эйлера является лучшим методом при работе с малыми количествами вещества. В отличие от других методов синтеза гомологичных кислот, которые схематически могут быть представлены в виде следующих уравнений:

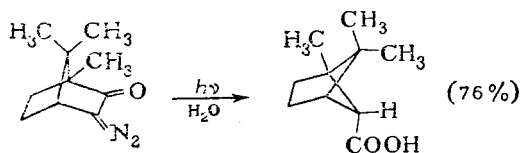


реакция Арндта — Эйлера не содержит стадии восстановления и, следовательно, может быть использована для синтеза соединений, содержащих группировки, чувствительные к действию восстановителей.

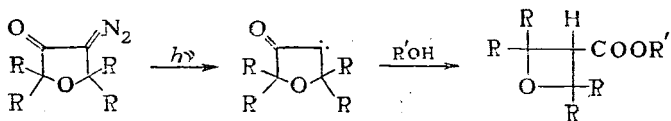
Реакция сужения кольца. Перегруппировка Вольфа имеет большое значение как метод сужения колец циклических α -дiazокетонов. Фенантренхинондиазид, например, может быть превращен в 9-флуоренкарбоновую кислоту:



Стремление к перегруппировке столь велико, что в результате ее часто образуются очень напряженные кольца. Диазокамфора, например, превращается в бицикло-(2,2,1)-гексан-5-карбоновую кислоту:

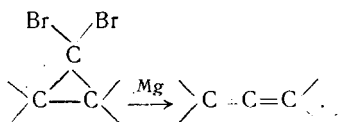


Этим методом были получены многие сложные конденсированные системы, содержащие четырехчленные циклы. Метод может быть распространен и на соединения гетероциклического ряда. Так, из 4-дiazо-2,2,5,5-тетраалкилфуранидонов были получены производные оксетана с выходом 60—97%:

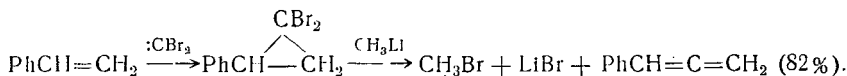


СИНТЕЗ АЛЛЕНОВ ПО ДЕРИНГУ

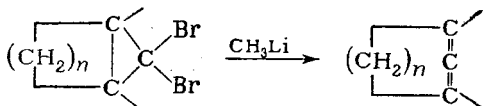
Изучая свойства геминальных дибромциклопропанов, получаемых реакцией дибромкарбена с олефинами, Деринг и Лафлам (1958 г.) нашли, что при действии на эти соединения магния или натрия происходит раскрытие трехчленного кольца и образуется соответствующий аллен:



Выходы алленов колебались в пределах от 16 до 60%. Эта реакция легла в основу удобного метода синтеза алленов из олефинов. В дальнейшем оказалось, что при использовании в качестве дебромлирующего агента метиллития выходы алленов могут быть повышены до 40—90%:

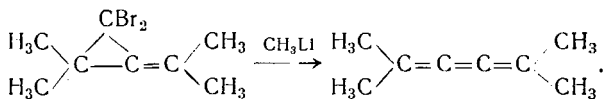


Именно этот способ получения алленов нашел в настоящее время наибольшее признание. Таким путем удастся получать циклические аллены, содержащие от 9 до 12 углеродных атомов в кольце:



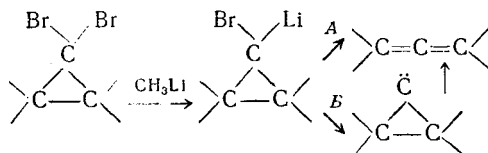
Синтез аллена из олефина можно провести в одну стадию.

Метод Деринга оказался также пригодным для получения высших кумуленов. Так, 3,3-дибром-1,1-диметил-2-изопропилденциклопропан может быть превращен в 2,5-диметилгексатриен-2,3,4 с выходом 67%:



Достоинство данного метода синтеза заключается в том, что получаемые аллены в большинстве случаев оказываются свободными от примеси изомерных ацетиленов, чего ни один другой способ получения алленов гарантировать не может.

Механизм образования алленов по Дерингу близок к механизму взаимодействия полигалогенметанов с литийорганическими соединениями (см. стр. 25). В обоих случаях промежуточно возникает устойчивое при низких температурах новое литийорганическое соединение. Это соединение в принципе может разлагаться двумя путями, приводящими к аллену:

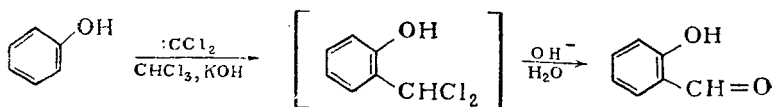


Путь А — согласованный процесс отщепления элементов LiBr с раскрытием трехчленного кольца; путь В — двухстадийный процесс, в ходе которого промежуточно возникает карбена-циклопропан. Путь А считается более вероятным. Таким образом, за превращение дибромциклопропанов в аллены ответственны, по-видимому, не свободные карбены, а карбеноиды.

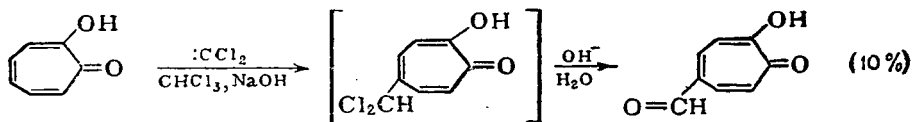
СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИЙ ВНЕДРЕНИЯ КАРБЕНОВ

Реакции внедрения карбенов в σ -связи пока не нашли столь широкого применения в органическом синтезе, как реакции 1,1-циклоприсоединения к кратным связям. Тем не менее отдельные реакции внедрения заслуживают упоминания как препаративные.

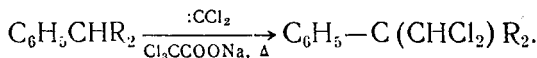
С 1875 г. известна и используется в промышленном масштабе реакция фенолов с хлороформом и щелочью (реакция Раймера — Тимана), которая по современным представлениям осуществляется с участием дихлоркарбена. В результате внедрения дихлоркарбена в С—Н-связь фенола образуется дихлорметильное производное, которое при гидролизе дает оксиальдегид:



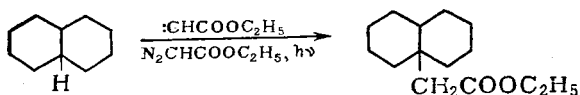
Эту реакцию удалось распространить также на другие одно- и многоатомные фенолы и нафтолы и их небензоидные аналоги. Так, реакция трополона с CHCl_3 в присутствии водной NaOH приводит к образованию соответствующего альдегида:



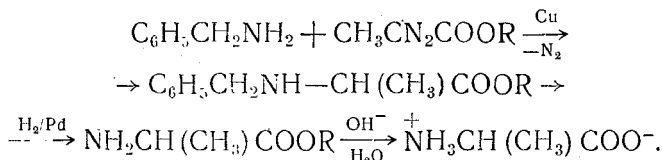
Дигалокарбены способны внедряться также в бензильные С—Н-связи ароматических углеводородов. Таким путем был получен ряд дихлорметильных производных алкилбензолов с выходами 30—70%:



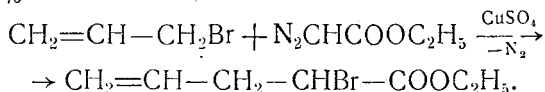
Внедрение алкоксикарбонилкарбена по С—Н-связи циклогексана и декалина представляет собой простой способ получения эфиров соответствующих циклоалкилуксусных кислот:



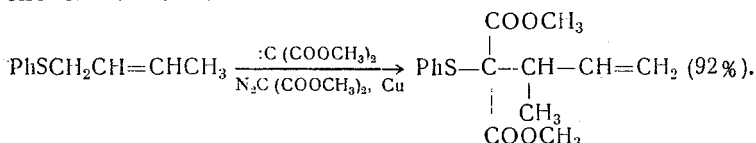
Внедрение метилалкоксикарбонилкарбена по связи N—H недавно использовалось для синтеза аланина, который осуществлялся по схеме:



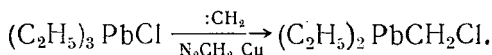
Внедрение карбенов по связи С—Hal и С—S гладко осуществляется и дает высокие выходы продуктов внедрения в тех случаях, когда гетероатом находится в аллильном положении. Так, реакцией бромистого аллила с этоксикарбонилкарбеном был получен этиловый эфир α -бромаллилуксусной кислоты с выходом 60%:



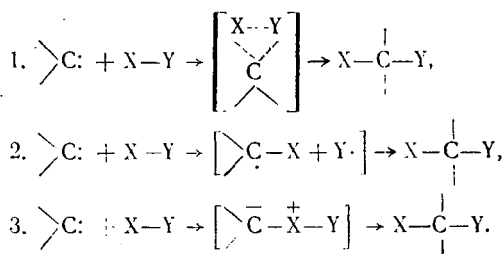
Продукта присоединения карбена по двойной связи при этом обнаружено не было. Реакция внедрения карбенов в связи С—Х часто сопровождаются перегруппировкой углеродного скелета молекулы, что необходимо иметь в виду при использовании данной реакции в препаративных целях. Так, при реакции фенилкротилсульфида с диметоксикарбонилкарбеном образуется диметилвый эфир метилалл-, а не кротилтиофеноксималоновой кислоты:



В некоторых случаях карбены внедряются также в связи металл—углерод и металл—галоген, что приводит к синтезу новых металлоорганических соединений, например:



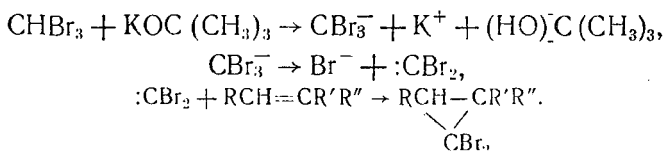
Считается, что реакции внедрения могут проходить тремя различными путями:



Первый, одностадийный, трехцентровый механизм характерен для внедрения синглетных карбенов в связь С—Н. Второй путь описывает кажущуюся реакцию внедрения триплетного карбена в связь С—Х, которая в действительности осуществляется через образование и рекомбинацию алкильных радикалов. Наконец, третий механизм имеет место в тех случаях, когда атом Х обладает неподеленной электронной парой, благодаря чему становится возможным промежуточное образование и затем перегруппировка ильда (реакции внедрения в связи С—Hal, С—S, С—O).

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Синтез геминальных дибромциклопропанов (присоединение дибромкарбена к олефинам)



Реактивы

Бромформ ч. д. а.	25,4 г	(0,1 моль)
трет.-Бутилат калия*	13,5 г	(0,12 моль)
Изобутиловый или втор.-бутиловый спирт	74 г	(1 моль)
Пентан	50 мл	
Эфир	90 мл	
CaCl ₂		

Синтез гем.-дибромциклопропанов проводят в приборе, показанном на рис. 4. В трехгорлую колбу (3) емкостью 250 мл, снабженную механической мешалкой (2) со ртутным затвором, газоподводной трубкой (1) и обратным холодильником (4), охлаждаемым смесью ацетона с углекислотой, вносят 50 мл сухого пентана и 13,5 г свежеприготовленного трет.-бутилата калия. Колбу охлаждают в бане, заполненной смесью льда и соли,

* Получение трет.-бутилата калия, свободного от спирта см. в статье Doering W. E., Hoffmann A. K. The addition of the chlorcarbene to olefins. J. Am. Chem. Soc. 1954, vol. 76, p. 6162—6165.

и при температуре -10° под слой пентана пропускают ток сухого бутилена.*

Когда бутилен перестанет поглощаться пентаном и начнет проходить через запорную склянку (5), заполненную конц. H_2SO_4 , газоподводящую трубку (1) вынимают и на ее место ставят капельную воронку. К суспензии трет.-бутилата калия

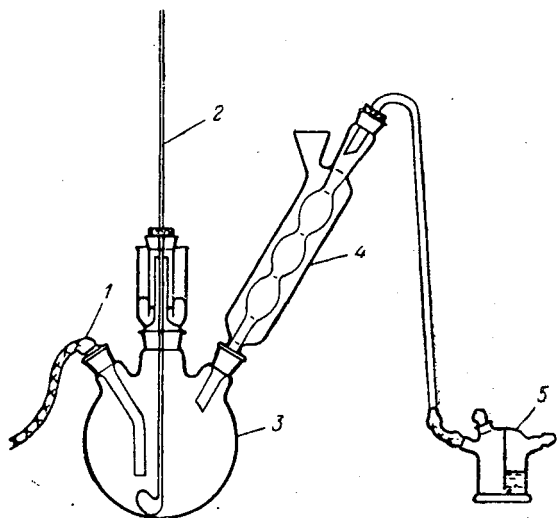


Рис. 4. Установка для синтеза гемминальных дибромциклопропанов.

в смеси углеводородов при охлаждении в смеси льда с солью и энергичном перемешивании добавляют по каплям 25,4 г бромформа с такой скоростью, чтобы смесь слабо кипела и олефин полностью конденсировался в обратном холодильнике. После окончания добавления бромформа реакционную смесь перемешивают еще 15 мин при -10° , затем заменяют обратный холодильник трубкой со шлангом, конец которого находится в вытяжном шкафу, и дают смеси медленно нагреться до комнатной температуры. Непрореагировавший олефин при этом испаряется. Остаток в колбе разбавляют 100 мл воды, продукт трижды экстрагируют эфиром порциями по 30 мл. Эфирные вытяжки объединяют, сушат хлористым кальцием, растворитель отгоняют при атмосферном давлении, остаток перегоняют из колбы с дефлегматором или на колонке в вакууме водоструйного насоса. Собирают фракцию, кипящую в преде-

* Получен дегидратацией 1 моля бутилового спирта над активной окисью алюминия при $330-350^{\circ}$ способом, указанным в книге Голодников Г. В. Практические работы по органическому синтезу. Изд-во Ленингр. ун-та 1966, с. 152. Для предупреждения полимеризации бутена-2 к втор.-бутиловому спирту добавляют пиперидин в количестве 7% от веса спирта.

лах 1—2°. Выход гем.-дибромциклопропанов составляет около 16 г (70% теоретического), физико-химические константы продуктов реакции приведены в табл.1.

Таблица 1

Физические свойства дибромдиметилциклопропанов

Название соединения	Температура кипения (<i>p</i> -23 мм)	n_D^{25}	Литература *
2,2-Дибром-1,1-диметилциклопропан	78—79°	1,5114	[1]
3,3-Дибром-1,2-диметилциклопропан, <i>цис</i> -изомер	70—70,2°	1,5170	[2]
3,3-Дибром-1,2-диметилциклопропан, <i>транс</i> -изомер	64°	1,5108	[2]

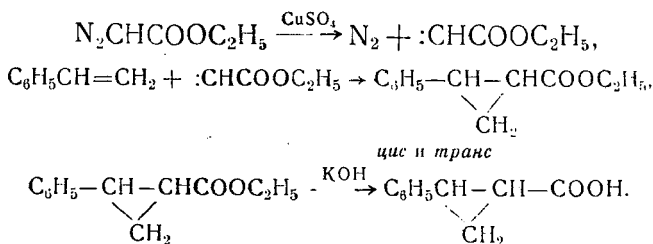
* [1]. Doering W. E., Henderson W. A. The Electron-seeking Demands of Dichlorcarbene in its Addition to Olefins. — J. Am. Chem. Soc. 1958, vol. 80, p. 5274—5277.

[2]. Skell. P. S., Garner A. Y. Reactions of dibromcarbene with *cis*- and *trans*-2-butenes. J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 3409—3411.

Показатель преломления дибромдиметилциклопропанов, полученных этим методом с указанными количествами веществ, может несколько отличаться от приведенных в таблице данных из-за примеси бромформа, который трудно полностью отделить от продуктов реакции перегонкой (т. кип. бромформа 149,5° при 760 мм рт. ст., n_D^{20} 1, 5980). Методом газожидкостной хроматографии показано, что препарат 2,2-дибром-1,1-диметилциклопропана с n_D^{20} 1,5350, содержит 17% бромформа и не содержит других примесей. Наиболее чистые образцы этого дибромиды, полученные указанным способом, имели n_D^{20} 1,5210.

2. Синтез *цис*- и *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновых кислот

(присоединение этоксикарбонилкарбена к стиролу)



Реактивы

Стирол 83 г или 75 мл (0,8 моля)

Этилдиазоацетат (диазоуксусный эфир) *
28 г или 26 мл (0,25 моля)

* Получение этилдиазоацетата и его очистку см. Голодников Г. В. Практические работы по органическому синтезу. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1966, с. 209.

Сульфат меди безводный	0,2 г
Метанол	50 мл
Едкое кали	10 мл
Изопропиловый спирт	100 мл
Серная кислота 10%-ная	
Петролейный эфир и бензол для кристаллизации	

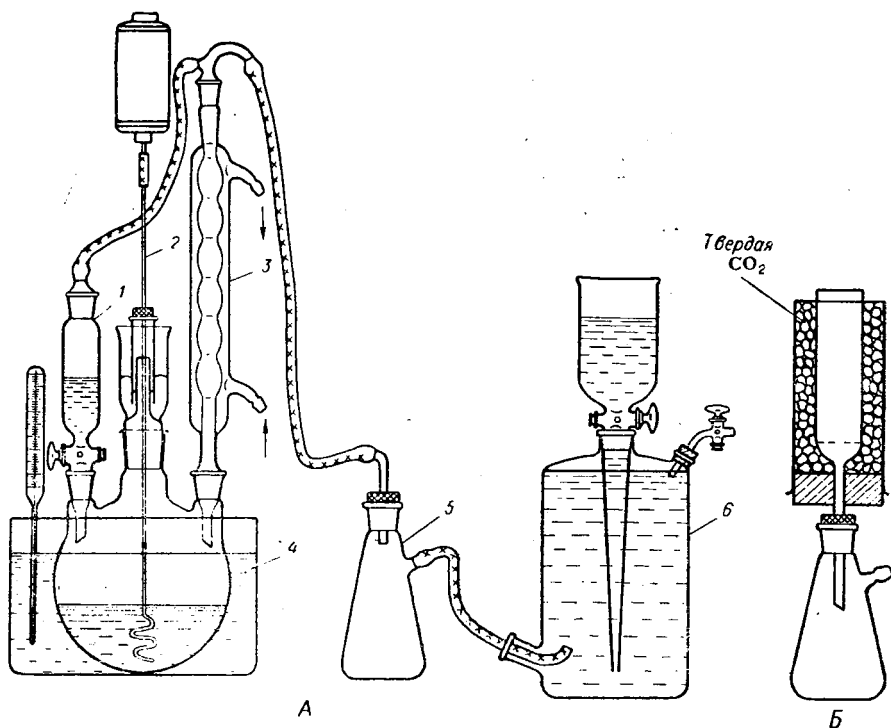


Рис. 5. Установка для синтеза эфира фенилциклопропанкарбоновой кислоты (А), фильтр Шотта с охлаждающей рубашкой для разделения *цис*- и *транс*-изомеров эфира фенилциклопропанкарбоновой кислоты (Б).

Синтез проводят в установке, изображенной на рис. 5, А. В круглодонную трехгорлую колбу (4) емкостью 250 мл, снабженную мешалкой (2), капельной воронкой (1) и обратным холодильником (3), соединенным через предохранительную склянку (5) с газометром (6), помещают 75 мл стирола и 0,2 г безводного сульфата меди. Смесь нагревают на масляной бане до 90° и, поддерживая эту температуру, при постоянном перемешивании прибавляют из капельной воронки (1) 26 мл диазоуксусного эфира с такой скоростью, чтобы азот выделялся не чаще чем 1 пузырек в секунду. Эта операция обычно занимает около 3,5 часа. По окончании добавления этилдиозаацетата смесь нагревают и перемешивают в течение еще полчаса при 100°, а затем дают ей медленно охладиться.

Непрореагировавший стирол отгоняют в вакууме водоструйного насоса (т. кип. 43° при 17 мм рт. ст.), а остаток перегоняют в более глубоком вакууме. Выход этилового эфира 2-фенилциклопропан-1-карбоновой кислоты в виде смеси (7:3) *транс*- и *цис*-изомеров с т. кип. $120\text{--}125^{\circ}$ при 6 мм рт. ст. составляет 22 г (46% теоретического).

Объем азота, собранного в газометре (6) измеряют, приводят к нормальным условиям и сравнивают с теоретически ожидаемым количеством.

Для разделения *транс*- и *цис*-изомеров эфира 22 г смеси растворяют в стакане или широкой пробирке в 45 мл метанола и охлаждают до -70° в бане, содержащей смесь твердой углекислоты с ацетоном. Выделившиеся из раствора кристаллы быстро отфильтровывают на фильтре Шотта, охлаждаемом углекислотой (рис. 5, Б), и промывают 5 мл метанола, предварительно охлажденного твердой CO_2 . Выход кристаллического *транс*-эфира с т. пл. $35\text{--}37^{\circ}$ составляет 11 г (23% теоретического). Маточный раствор после отделения *транс*-изомера содержит в основном *цис*-изомер эфира.

Для получения *транс*-2-фенилциклопропанкарбоновой кислоты 11 г эфира этой кислоты нагревают в колбе с обратным холодильником с 5 г едкого кали, растворенного в 50 мл изопропилового спирта, в течение 4 часов на кипящей водяной бане. Изопропиловый спирт отгоняют с паром до тех пор, пока капли дистиллата, выходящие из холодильника, не станут гомогенными (изопропиловый спирт ограниченно смешивается с водой). Остаток в перегонной колбе охлаждают в бане со льдом до 0° , и к нему при перемешивании стеклянной палочкой по каплям добавляют 10%-ную H_2SO_4 до кислой реакции по конго. Выделившуюся при этом из раствора органическую кислоту отфильтровывают на фильтре Шотта, высушивают на воздухе и перекристаллизовывают из минимального количества кипящего петролейного эфира. Выход *транс*-2-фенилциклопропан-1-карбоновой кислоты с т. пл. 90° составляет 6 г (63,5% теоретического, считая на эфир этой кислоты, и 15% теоретического, считая на этилдиазоацетат).

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

ЛИТЕРАТУРА

Общие руководства

Кирмсе В. Химия карбенов. Пер. с англ. М., «Мир», 1966, гл. 1—8, 12.
Пархам У. Э., Швейцер Э. Э. Галогенциклопропаны из галогенкарбенов. — В кн.: Органические реакции. Сб. 13. Пер. с англ. М., «Мир», 1966, с. 66—102.

Исследование в области карбенов.—Вестник Ленингр. ун-та, 1970, сер. физ. и хим., вып. 4, с. 123—143. Авт.: Л. П. Данилкина, М. И. Комендантов, Р. Р. Костилов и др.

Синтез дибромдиметилциклопропанов

Skell P. S., Garner A. Y. The Chemistry of Carbene-Olefin Reactions. Reactions of Dibromcarbene with the *cis*- and *trans*-2-Butenes.—J. Am. Chem. Soc., 1956, vol. 78, p. 3409—3411.

Doering W. E., Henderson W. A. The Electron-seeking Demands of Dichlorcarbene in its Addition to Olefins.—J. Am. Chem. Soc., 1958, vol. 80, p. 5274—5277.

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

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

Гринштейн В. Я., Андерсон М. Я. Синтез 2-фенилциклопропиламина и 2-(1,2,3,4-тетрагидронафтил-6)-циклопропиламина.—«Изв. АН Латв. ССР», 1963, № 1, с. 106—110.

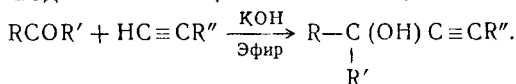
Глава вторая

СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА

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

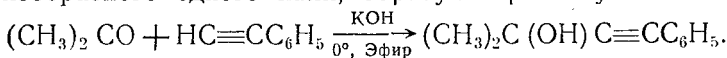
РЕАКЦИЯ А. Е. ФАВОРСКОГО

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

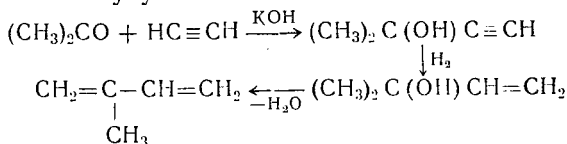


В эту реакцию могут быть введены не только сам ацетилен и его гомологи, но и чрезвычайно реакционноспособные винилацетилен, диацетилен, ацетиленовые спирты, кислоты, амиды кислот и т. д. В качестве карбонильного соединения можно использовать кетоны и альдегиды алифатического, ароматического и гетероциклического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

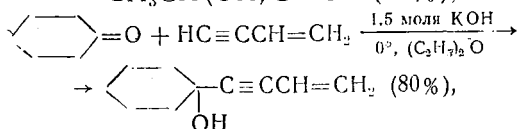
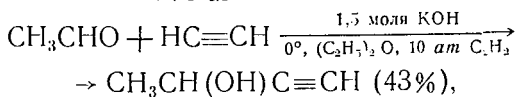
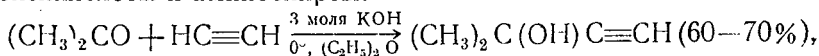
В 1900 г. А. Е. Фаворский установил, что фенилацетилен в эфирном растворе реагирует с ацетоном в присутствии порошкообразного едкого кали, образуя 4-фенилбутин-3-ол-2:

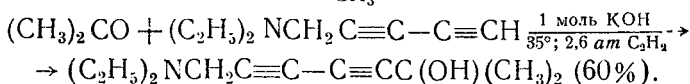
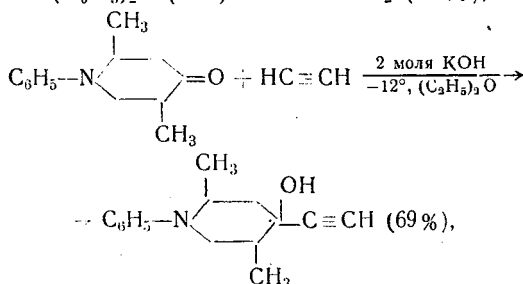
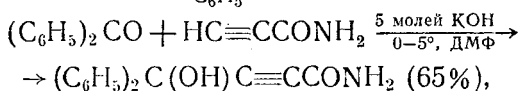
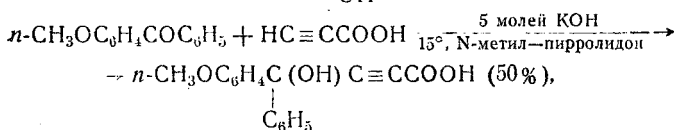
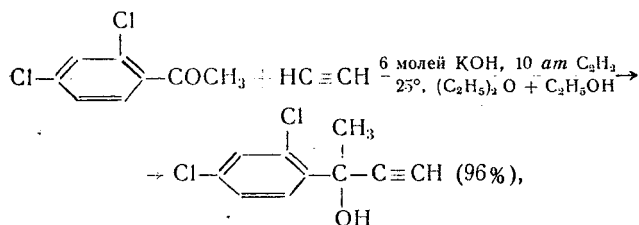


Эта реакция, распространенная на синтез диметилацетиленилкарбинола, приобрела и до сих пор имеет большое практическое значение в связи с проблемой производства синтетического изопренового каучука:

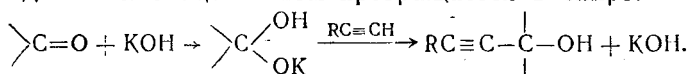


По реакции Фаворского могут быть получены алифатические, алициклические, ароматические и гетероциклические ацетиленовые и диацетиленовые спирты и гликоли, ацетиленовые оксикислоты и аминокислоты:

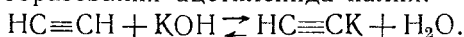




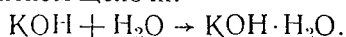
Для объяснения протекания реакции Фаворского было предложено несколько механизмов. Сам А. Е. Фаворский считал, что щелочь дает с кетонами оксиалкоголят, который при взаимодействии с ацетиленом превращается в спирт:



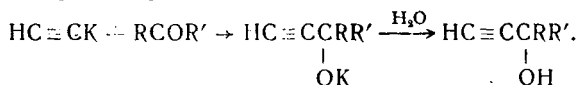
Однако аддукт KOH с карбонильным соединением никогда выделен не был и свободные ацетиленовые карбинолы в эфирном слое реакционной смеси не содержатся, а, по-видимому, получают в виде алкоголята. В настоящее время общепринятым является подтвержденный кинетическими данными механизм реакции, согласно которому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



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

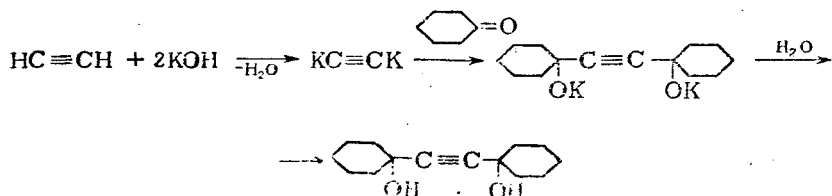


Ацетиленид калия, взаимодействуя с карбонильным соединением, дает алколят ацетиленового спирта, гидролиз которого приводит к карбинолу:



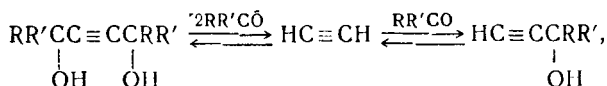
Косвенным доказательством образования ацетиленида калия является значительное увеличение растворимости ацетилена в эфире при прибавлении к нему KOH, причем в этих условиях с повышением температуры растворимость ацетилена в эфире возрастает, в то время как для температурной зависимости растворимости ацетилена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

Аналогичный механизм был предложен для образования гликолей:



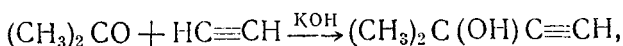
Исследования, проведенные в последнее время в связи с поисками оптимальных условий проведения реакции Фаворского, применением донорных растворителей и каталитических добавок (Тедеш, 1965 г.), показали, однако, что содержащиеся в реакционной смеси комплексы растворителя, ацетилена и щелочи существенно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

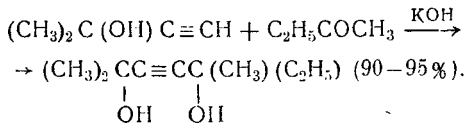
При этилировании карбонильных соединений образуется система:



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

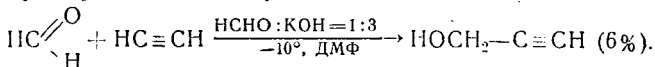
Симметрично замещенные гликоли получают по реакции Фаворского в одну стадию при наличии избытка карбонильного реагента, а при синтезе несимметричных гликолей в первую стадию выделяют карбинол, который конденсируют далее с нужным кетоном или альдегидом:



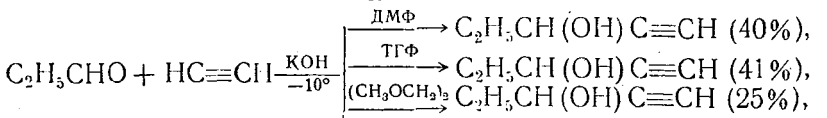
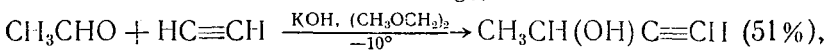
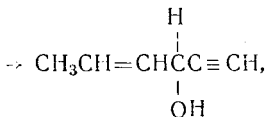
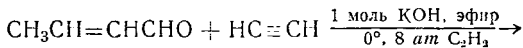


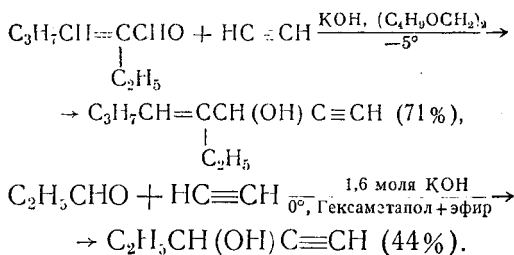
В зависимости от целевого продукта меняют условия проведения реакции. Для получения карбинола необходим постоянный большой избыток ацетиленов, что достигается понижением температуры до ($-10-0^{\circ}$), использованием большого количества растворителя и медленным прибавлением карбонильного соединения.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

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



Пропаргиловый спирт получают в промышленности каталитической конденсацией ацетилена с формальдегидом при высоком давлении ацетилена (синтез Реппе, см. ниже). Приведем примеры синтеза вторичных ацетиленовых спиртов в различных условиях:





Наиболее успешно реакция Фаворского применяется для синтеза третичных ацетиленовых спиртов и гликолей. Почти все кетоны, за исключением некоторых стерически затрудненных (пентаметил- и гексаметилацетон), а также легко енолизирующихся α,β -непредельных кетонов (например, окись мезитила), можно ввести в реакцию Фаворского. При этом выход спирта снижается (а гликоля возрастает) с увеличением молекулярного веса кетона, поскольку гликоль образуется тем легче, чем выше растворимость алкоголята калия, которая повышается с увеличением в молекуле неполярной углеводородной части. Ароматические кетоны реагируют значительно медленнее алициклических и алифатических кетонов. Реакционная способность ароматических кетонов в сильной степени зависит от наличия заместителей в кольце, например, ди-*n*-толилкетон энергично конденсируется с ацетиленом, хотя с бензофеноном реакция проходит очень медленно.

От активности как ацетиленовой, так и карбонильной компоненты зависит количество применяемого конденсирующего средства и растворителя. Конденсация трифторацетона с ацетиленом требует только 0,08 моля KOH на 1 моль кетона, низшие кетоны этилируются при соотношении 1,5—3 моля KOH на 1 моль кетона, а в реакции малоактивных ароматических кетонов приходится использовать 8—10-кратный избыток щелочи.

Универсальным конденсирующим средством является порошокобразный KOH, напротив, NaOH оказывается совершенно непригодным для этой реакции. Иногда используют смесь калиевой и натриевой щелочи (7:3) или смесь едкого кали с амидом натрия (15:4).

Очень часто при синтезе, особенно вторичных спиртов, к реакционной смеси прибавляют небольшие количества алифатических спиртов, которые, выполняя роль переносчиков ионов калия от щелочи к ацетилену, повышают выход карбинола. До сих пор не существует единого мнения о качестве применяемого KOH, о допустимом количестве воды, содержащейся в нем, и о роли других примесей. Продажная техническая щелочь содержит после ее измельчения до 17% воды, и большинство исследователей работает с такой щелочью. Ряд методик с использованием иных, чем эфир, растворителей рекомендует готовить мелкодисперсную суспензию KOH, расплавляя ще-

лочь под слоем растворителя и перемешивая ее при быстром охлаждении.

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

В классическом варианте при проведении реакции в лабораторных условиях растворителем является диэтиловый эфир. Однако в последнее время был предложен ряд растворителей, в которых растворимость ацетилена значительно выше, чем в эфире (табл. 2). Эффективными оказались циклические эфиры,

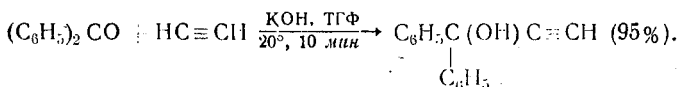
Таблица 2

Растворимость ацетилена в различных растворителях при 25°

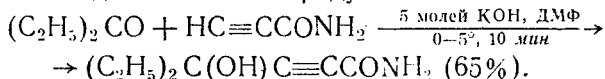
Растворитель	Объем (мл) C_2H_2 в 1 мл растворителя	Вес (г) C_2H_2 в 1 моле растворителя
Гексаметилфосфортриамид (ГМП)	43	8,8
Диметилформамид (ДМФ)	33,5	2,5
Диметилсульфоксид	32	3,1
Тетраметиленсульфоксид	30,7	3,0
Диметилацетамид	24,4	2,7
Ацетилпирролидин	24,2	2,9
Метилаль	22,3	2,3
Диэтиловый эфир тетраэтиленгликоля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

эфиры этилен- и диэтиленгликоля, ацетали, органические сульфоксиды, ароматические углеводороды и амидные растворители. При использовании ацеталей и эфиров этиленгликоля удалось ввести в реакцию ацетальдегид (выход бутин-1-ола-3 60%), пропионовый (выход пентин-1-ола-3 80%) и кротоновый альдегид (20% гексен-4-ин-1-ола-3), а выход третичных спиртов в этих условиях увеличился до 85—90%.

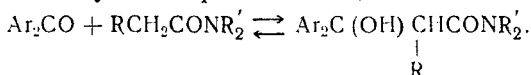
Ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол) с добавкой бутилового спирта применялись в синтезах третичных карбинолов и гликолей, однако эти растворители не получили широкого распространения вследствие ограниченной растворимости в них ацетилена и слишком медленного протекания реакции. Тетрагидрофуран применяли при конденсации ароматических кетонов, что позволило во много раз сократить время реакции и получить высокий выход продукта:



Особенно успешно реакция Фаворского была осуществлена с использованием амидных растворителей, которые хорошо растворяют как ацетилен и образующийся ацетиленид, так и алкоголяты калия, способствуя быстрому протеканию реакции с хорошим выходом конечного продукта:



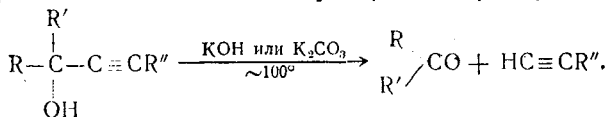
Но амидные растворители обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение. Они дороги, малодоступны и способны сами вступать в реакцию с кетонами:



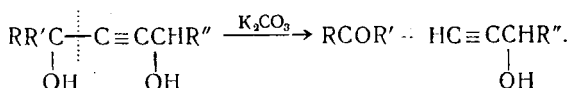
Следует указать на возможность конденсации карбонильных соединений с ацетиленом в присутствии KOH при проведении реакции под давлением ацетилена. Синтез под давлением позволяет получать с высоким выходом вторичные ацетиленовые спирты, исходя из простейших альдегидов; а трудно конденсируемые в классических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

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

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

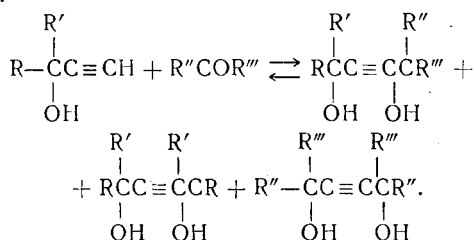


Подобному распаду подвергаются и гликоли ацетиленового ряда, причем в случае вторично-третичных гликолей разрывается связь со стороны менее гидрогенизированного атома углерода:



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

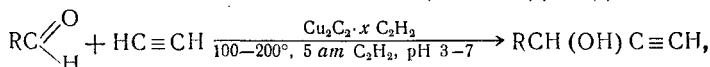
С обратимостью реакции Фаворского связано явление диспропорционирования, наблюдаемое при синтезе несимметричных гликолей:

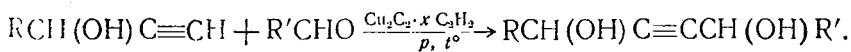


Образование симметричных продуктов является следствием частичного разложения исходного карбинола и образующегося из него гликоля в условиях реакции. Подобным же образом объясняется образование гликолей во время синтеза карбинола при несоблюдении условий проведения реакции (при повышении температуры,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

В тех случаях, когда ацетиленовые спирты невозможно получить по реакции Фаворского, применяют другие методы, из которых наибольшее значение имеют модификации реакции Фаворского с использованием в качестве катализатора ацетиленидов металлов (вместо щелочи), а также реакция Июича.

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

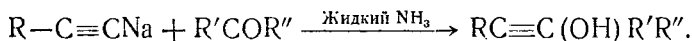
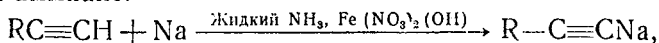




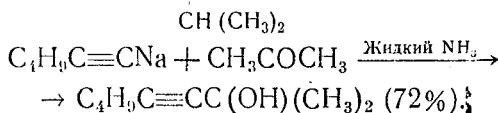
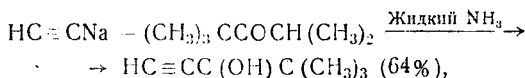
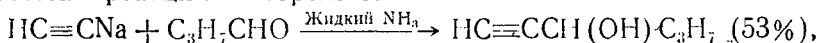
Таким путем получают ацетиленовые спирты и гликоли из муравьиного, уксусного, масляного и кротонового альдегидов. Формальдегид в условиях реакции реагирует настолько легко, что синтез проводят с формалином и реакцию трудно остановить на стадии пропаргильного спирта. Количество получаемых спирта и гликоля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

Поскольку работа с ацетиленом под давлением требует специальной аппаратуры (стальные автоклавы, системы подвода ацетилена, надежно защищенную автоклавную), а ацетилениды меди, используемые в качестве катализаторов, очень взрывоопасны, эти методы в лабораторной практике используются ограниченно.

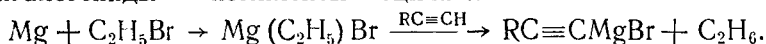
Некоторое применение в лабораторной практике нашла реакция ацетиленида натрия с карбонильными соединениями в жидком аммиаке:



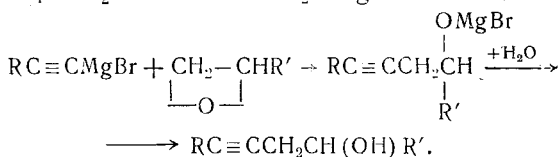
Карбонильная компонента может содержать как альдегидную, так и кетонную группировку. Этим методом пользуются при синтезе вторичных ацетиленовых спиртов из альдегидов (начиная с пропионового) и в случае стерически затрудненных кетон (пентаметил- и гексаметилацетон), которые не удается ввести в реакцию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



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



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

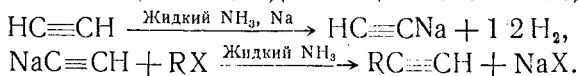


По мере увеличения молекулярного веса альдегида скорость реакции падает, что в значительной степени связано с ограниченной растворимостью ацетиленовых магнийорганических соединений в эфире. В случае использования газообразного формальдегида реакция идет на холоду и выход карбинола составляет 70—90%. Применение окиси этилена требует для завершения реакции слабого нагревания. Использование низших алкилацетиленов требует большого избытка растворителя и низкой температуры, чтобы обеспечить достаточную концентрацию ацетиленовой компоненты; реакция с гексином и высшими гомологами ацетилена проходит при комнатной температуре, и для завершения ее необходимо нагревание.

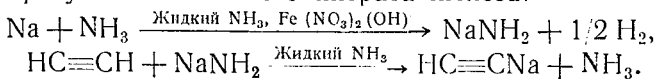
Недостатком синтеза Июича является его трудоемкость, продолжительность и малая пригодность для получения ацетиленовых спиртов в больших масштабах.

СИНТЕЗ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДРОДОВ В ЖИДКОМ АММИАКЕ

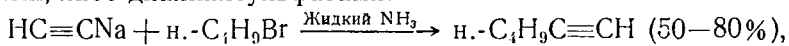
Алкилирование ацетилена в жидком аммиаке является одним из важнейших методов синтеза его гомологов. Реакция основана на способности натрия, растворенного в жидком аммиаке, легко замещать свободный ацетиленовый водород:



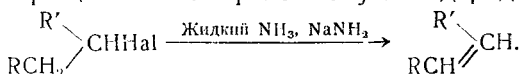
В некоторых случаях для ускорения реакции используют каталитическое образование на первой стадии реакции амида натрия в присутствии основного нитрата железа:



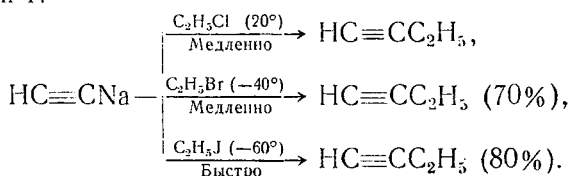
Алкилирование ацетиленида натрия может производиться как алифатическими, так и ароматическими галогенпроизводными, либо диалкилсульфатами:



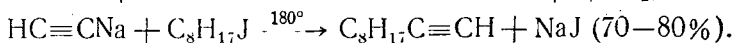
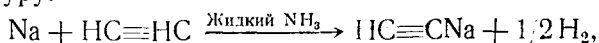
Использование галогенпроизводных ограничено тем, что вторичные и третичные, а также α -разветвленные первичные галогениды под действием амида натрия отщепляют галоидоводород, превращаясь в олефиновые углеводороды:



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



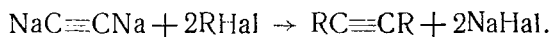
и. Бромистый бутил при комнатной температуре за 3 часа алкилирует ацетиленид натрия на 60—70%, а применение бромистого октила требует нагревания реакционной смеси до $150\text{—}180^\circ$. В таких случаях к приготовленному в растворе жидкого аммиака ацетилениду натрия прибавляют галоидный алкил, аммиак постепенно испаряют и после этого повышают температуру:



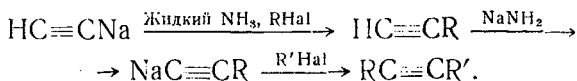
Алкилирование самого ацетилена сопровождается образованием диалкилацетиленов, причем иногда их количество достигает 30%. Дизамещенный алкин может быть результатом равновесной реакции диспропорционирования:



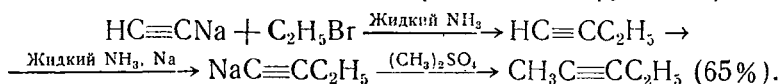
с последующим алкилированием:



Более вероятны, однако, последовательные стадии алкилирования:

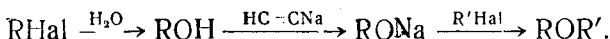


Если целевым продуктом является диалкилацетилен, реакцию можно проводить без выделения монозамещенного углеводорода, последовательно прибавляя к ацетилениду натрия галоидный алкил, затем снова амид натрия и алкилирующий реагент:



Метод двукратного алкилирования ацетилена дает хорошие результаты лишь при использовании галоидных алкилов небольшого молекулярного веса, так как растворимость в жидком аммиаке натрийалкинов уменьшается с увеличением числа углеродных атомов в алкильном радикале.

Наряду с реакцией алкилирования ацетиленидов натрия в условиях этой реакции возможны различные побочные процессы, например, образование дизамещенных алкинов (в случае самого ацетилена). При использовании разветвленных галоидных алкилов (как уже упоминалось) возможно отщепление галоидоводорода под действием амида натрия с образованием олефина. Проведение реакции алкилирования тяжелыми галоидными алкилами требует повышенной температуры, что может вызвать изомеризацию образующегося алкина-1. Следует иметь в виду возможность частичного восстановления (особенно замещенных ацетиленов) и частичный гидролиз ацетиленидов и алкилгалогенидов при наличии следов влаги в исходных реагентах:



Последнее обстоятельство может очень сильно снижать выход углеводорода.

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

ТЕХНИКА РАБОТЫ С АЦЕТИЛЕНОВЫМИ БАЛЛОНАМИ

Баллон для ацетилена — стальной цилиндрический сосуд, окрашенный в белый цвет, с красной надписью «АЦЕТИЛЕН». На нижнюю часть баллона насажен квадратный башмак, что придает баллону устойчивость в вертикальном положении, в верхней части имеется горловина с ввинченным запирающим вентиляем. В отличие от других баллонов запирающий вентиль ацетиленового баллона не имеет резьбы, открывается торцовым ключом, а вентиль тонкой регулировки (редуктор) прикрепляется к баллону специальным накладным хомутом. В верхней части баллона высечена марка завода-изготовителя, тип баллона, его номер, вес, дата изготовления и срок следующего испытания на прочность. Ацетиленовый баллон испытывается 1 раз в 3 года. Сжатый ацетилен легко взрывается, поэтому,

чтобы уменьшить опасность взрыва баллон заполняют пористой массой (пемзой, активированным углем, инфузорной землей). Пористый наполнитель пропитывают ацетоном, в котором растворяется ацетилен при заполнении баллона. Максимальное давление ацетилена в баллоне 20—25 ат, спускать его разрешается до остаточного давления 1—1,5 ат. При хранении

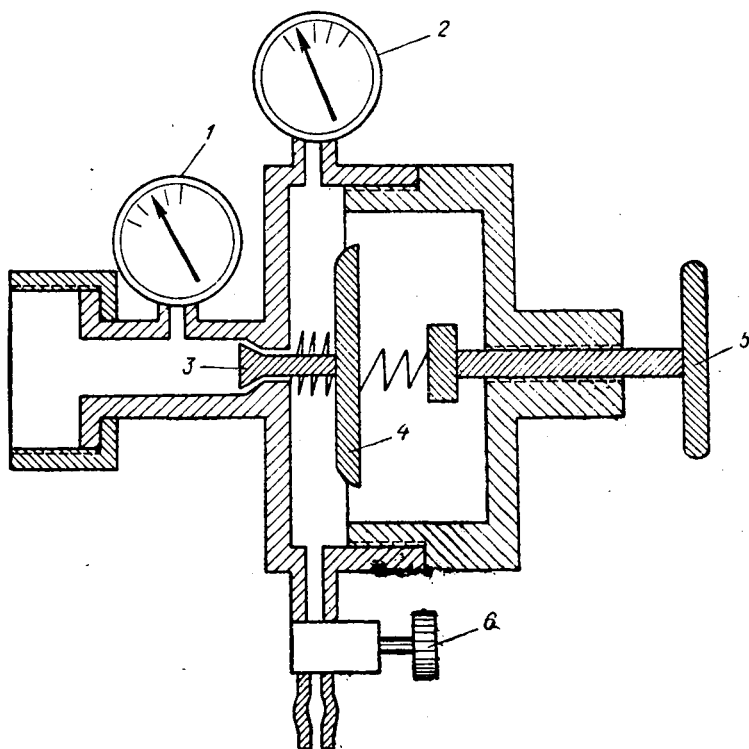


Рис. 6. Схема редуктора (разрез мембранного вентиля).

баллон должен находиться в вертикальном положении в специальной стойке или прочно закрепляться металлическим хомутом у стены. Ацетиленовый баллон устанавливается на расстоянии 5—10 метров от рабочего места, подвод газа осуществляется либо через толстостенный вакуумный шланг, либо по жесткой системе из стальных трубок. Употребление медных или бронзовых деталей (прокладок, трубок, мешалок, обтюраторов) при работе с ацетиленом запрещено, так как могут образоваться взрывчатые ацетилениды меди.

Тонкая регулировка отбора газа из баллона осуществляется с помощью игольчатого или мембранного вентиля-редуктора (рис. 6).

Манометр (1) при открытом запирающем вентиле баллона показывает давление в баллоне. Манометр (2), отделенный от пространства, сообщаемого с баллоном конусом (3), показывает давление отбираемого газа. При закрытом положении редуктора ключ (5) полностью вывернут вращением против часовой стрелки. Конус соединенный с мембраной (4), отделяет пространство, сообщаемое с манометром, от содержимого баллона. Для отбора газа из баллона ключ (5) вращают по направлению часовой стрелки, при этом мембрана с конусом отжимается, и газ заполняет пространство между мембраной и вентилем (6). По достижении нужного давления на манометре (2) для подачи газа в рабочую установку открывают вентиль (6). Изменение скорости подачи ацетилена осуществляется плавным вращением ключа. По окончании отбора газа ключ должен быть вывинчен, а баллон закрыт.

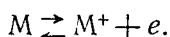
Работа с ацетиленовым баллоном разрешается только после проверки правильности установки редуктора лаборантом. Перед началом работы необходимо проверить герметичность прибора по отсутствию пузырьков газа в склянке с серной кислотой, поставленной перед установкой. Работа с ацетиленом должна проводиться в хорошо действующем вытяжном шкафу при отсутствии включенных электронагревательных приборов с открытым обогревом и газовых горелок. Отвод газа из системы следует направлять непосредственно в канал вытяжного шкафа.

ЖИДКИЙ АММИАК КАК РАСТВОРИТЕЛЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

$$\text{NH}_3, t_{\text{кип.}} = -33,4^\circ$$

Плотность, ρ , г/см³ 0,6103 (при 20°); 0,6820 (при -33,5°);
Вязкость, η , спз 0,1411 (при 20°); 0,2543 (при -33,5°);
Диэлектрическая проницаемость, ϵ 17,36 (при 20°); 23,0 (при -33,0°).

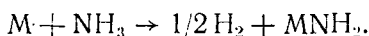
Жидкий аммиак широко используется в препаративной органической химии как растворитель. Это объясняется тем, что, будучи сильным основанием, аммиак хорошо растворяет карбоновые кислоты, спирты, фенолы и другие вещества, способные к образованию с ним водородных связей. Благодаря низкой температуре кипения, жидкий аммиак легко удаляется из реакционной среды путем испарения. В жидком аммиаке прекрасно растворяются щелочные (табл. 3) и щелочноземельные металлы, обладающие низким ионизационным потенциалом и высокой энергией сольватации. Природа растворов металлов в жидком аммиаке до сих пор еще не совсем ясна. Принято считать, что при растворении (в очень разбавленных растворах) атом металла диссоциирует на ион и электрон:



Растворимость щелочных металлов в жидком аммиаке

Металл	$t, ^\circ\text{C}$	Число грамм-атомов металла на 1000 г NH_3	Число молей NH_3 на 1 грамм-атом металла
Li	0	16,31	3,60
	-33,2	15,66	3,75
Na	0	10,00	5,87
	-33,5	10,93	5,37
K	0	12,40	4,68
	-33,5	12,05	4,87

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



Скорость разложения раствора невелика, составляет 0,1% в день, однако катализатором разложения могут служить даже стенки сосуда. Проведение длительных синтезов в среде жидкого аммиака требует применения тщательно высушенной и проверенной на прочность аппаратуры. Благодаря высокой теплоте испарения аммиак можно держать в открытых сосудах, а при проведении некоторых синтезов не применять наружного охлаждения. Способность аммиака растворять металлы является основой использования его в качестве растворителя при проведении реакций металлизации, дегидрирования, дебензилирования простых и сложных эфиров и при многочисленных синтезах с применением ацетиленовых соединений. К ним следует прежде всего отнести синтез углеводородов и спиртов на базе самого ацетилена. Алкилирование ацетилена в среде жидкого аммиака широко применяется в органическом синтезе, а подчас является единственным возможным методом получения алкил- и диалкилацетиленовых углеводородов. Этим способом с выходом 50—80% были синтезированы алкилацетилены C_3 — C_{11} с концевым положением тройной связи, а также ряд симметричных α, α' -алкадиенов. Путем двукратного алкилирования можно получить углеводороды с любым расположением тройной связи.

Дегалогенированием предельных геминальных дигалогидо-производных и непредельных алкилгалогенидов амидом натрия в среде жидкого аммиака при $-30 \div -40^\circ$ был получен ряд ацетиленовых углеводородов. Проведение реакции при низких температурах исключает изомеризацию получающегося углеводорода, чего не удается избежать при отщеплении галогидоводорода спиртовой щелочью.

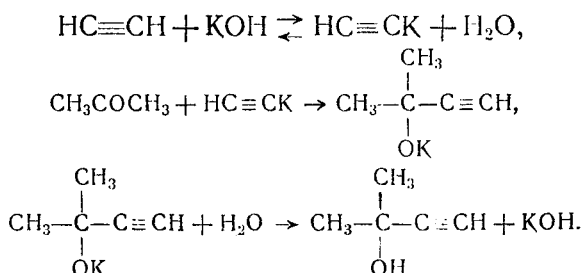
Жидкий аммиак до последних лет оставался незаменимым растворителем при синтезе вторичных ацетиленовых спиртов,

из низших, разветвленных и простейших непредельных альдегидов.

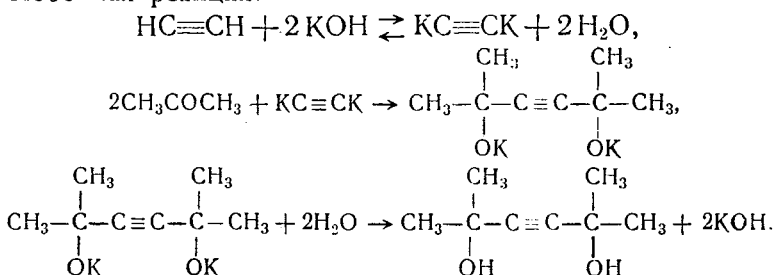
Недостатком синтезов, проводимых в среде жидкого аммиака, является их продолжительность и необходимость строгого соблюдения всех правил техники безопасности. Аммиак раздражает дыхательные пути, а попадая на открытые кожные поверхности, вызывает сильные ожоги. Работа с жидким аммиаком может проводиться только в хорошо действующих вытяжных шкафах.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Синтез диметилацетиленилкарбинола



Побочная реакция:



Реактивы

Едкое кали в порошке*	60 г
Ацетон, сухой, перегнанный на колонке	20 г
Эфир диэтиловый, абсолютный	280 мл

Аппаратура для проведения синтеза (рис. 7) состоит из полулитровой трехгорлой колбы (3), снабженной мешалкой (4), обратным холодильником (6), капельной воронкой (5) и трубкой для подачи ацетилена (2). Ацетилен из баллона пропускается через склянку Тищенко (1) с концентрированной серной кислотой. Конец обратного холодильника также соединяется со склянкой Тищенко (7) или счетчиком пузырьков, за-

* КОН надо взвешивать быстро и переносить в колбу через воронку и боковой тубус.

полненных концентрированной серной кислотой, что защищает систему от попадания влаги и позволяет следить за поглощением ацетиленом. Выводить избыток ацетиленов надо непосредственно в вентиляционный канал тяги.

В хорошо охлажденную льдом колбу вносят 60 г щелочи и сразу вливают 200 мл абсолютного эфира. При перемешивании пропускают ток сухого ацетиленов до полного насыщения эфирного раствора (количество пузырьков газа в промывных склянках до и после системы должно быть одинаковым). Обычно

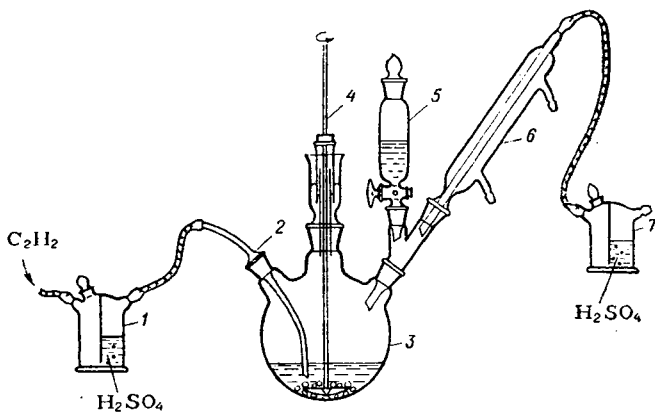
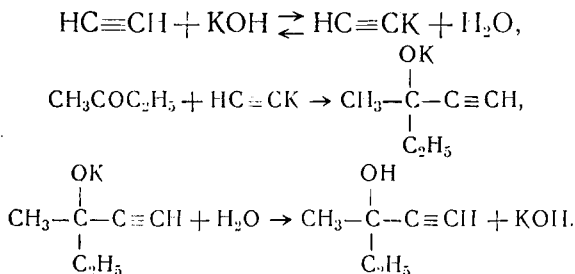


Рис. 7. Прибор для проведения реакции Фаворского.

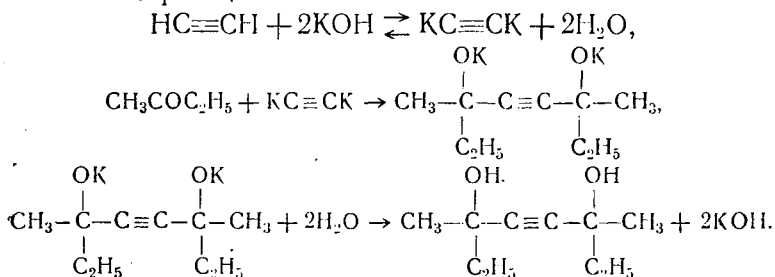
насыщение достигается через 15—20 мин. Затем при интенсивном перемешивании и непрерывном пропускании ацетиленов в течение часа по каплям вводят раствор 20 г ацетиленов в 40 мл абсолютного эфира. При этом наблюдается значительное разогревание реакционной смеси и энергично поглощается ацетилен. После прибавления ацетона реакционная смесь перемешивается еще час и может быть оставлена на ночь.

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

2. Синтез метилэтилацетиленилкарбинола



Побочные реакции:

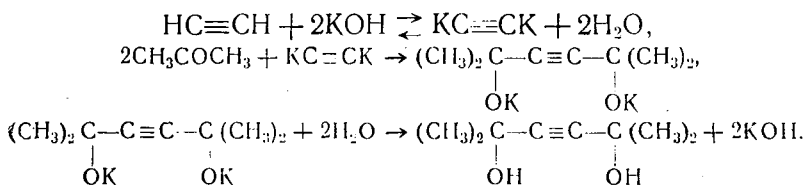


Реактивы

Едкое кали в порошке	50,4 г
Метилэтилкетон, сухой перегнанный.	21,6 г
Эфир диэтиловый, абсолютный	280 мл

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

3. Синтез тетраметилбутиндиола



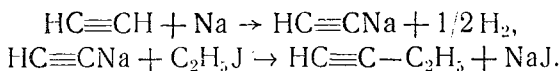
Реактивы

Едкое кали в порошке	60 г
Ацетон, сухой, перегнанный	20 г
Эфир диэтиловый, абсолютный	240 мл

Установку для работы собирают, как показано на рис. 7.

В трехгорлую колбу (3) емкостью 0,75—1 л, снабженную механической мешалкой (4) с ртутным затвором, холодильником (6), капельной воронкой (5)* и трубкой для ввода ацетилена (2), загружается 60 г порошкового КОН, 150 мл абсолютного диэтилового эфира и 20 г сухого ацетона. При перемешивании и охлаждении водопроводной водой (13—15°) в реакционную смесь в течение 1,5 часов пропускается 5 л ацетилена (из газометра), очищаемого при прохождении через промывную склянку (1) с концентрированной серной кислотой. Реакционную смесь оставляют стоять на ночь и затем гидролизуют, прибавляя из капельной воронки (5) 70—80 мл дистиллированной воды. Эфирный слой отделяют в делительной воронке, а водный экстрагируют тремя порциями эфира по 30 мл. Эфирный слой и вытяжки от экстракции водного слоя соединяют, последовательно промывают 20 мл воды, 20 мл 20%-ной уксусной кислоты, 20 мл воды и сушат прокаленным поташом. После отгонки эфира тетраметилбутиндиол закристаллизовывается в колбе. Перекристаллизованный из четыреххлористого углерода тетраметилбутиндиол имеет т. пл. 94—95°, выход 17—19 г (70—80% теоретического). Литературные данные: т. пл. 94—95°.

4. Синтез бутина-1



Реактивы

Ацетилен (из баллона)

Аммиак, жидкий 150 мл

Натрий 12,5 г

Иодистый этил, ч. д. а. 78 г

Выполнять работу разрешается только после ознакомления с дополнительной инструкцией техники безопасности при работе с жидким аммиаком и ацетиленовыми баллонами. **Работа проводится в вытяжном шкафу, лицо следует защитить маской, а на руки надеть резиновые перчатки.**

Синтез проводится в установке, изображенной на рис. 8.

Литровую трехтубусную колбу (2), снабженную механической мешалкой (3), помещают в баню с двойными стенками и охлаждают смесью ацетона и твердой углекислоты до —65 ÷ —70°.

В охлажденную колбу осторожно наливают 150 мл аммиака и в один из боковых тубусов (вместо капельной воронки (1)) вставляют трубку для ввода ацетилена. Пускают в ход мешалку и в течение 20 мин бросают через открытый тубус

* Капельная воронка (5) используется для прибавления воды при разложении осадка.

нарезанный небольшими кусочками металлический натрий, хорошо отжатый от керосина между листами фильтровальной бумаги. Остатки натрия необходимо сразу же ликвидировать, залив бумагу сильной струей воды из крана.

Во время сбрасывания натрия в колбу пропускают с небольшой скоростью высушенный ацетилен. После прибавления всего натрия ток ацетилена значительно увеличивают и пропускают ацетилен до полного исчезновения синего окрашивания (обычно 30—40 мин.); при этом поддерживают температуру бани —60 ÷ 70°. За время обесцвечивания реакционной смеси

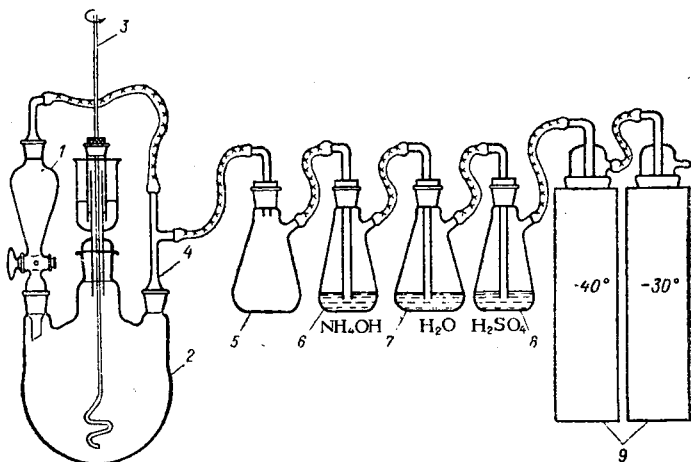


Рис. 8. Установка для синтеза бутина-1.

отвешивают иодистый этил и готовят установку для последующей работы: собирают систему промывных склянок (5, 6, 7, 8) и ловушек (9).

Капилляр для ввода ацетилена заменяют на газоотводную трубку (4) для отвода бутина-1, соединенную с пустой предохранительной склянкой Бунзена (5). Вторая бунзеновская склянка (6) заполнена водным раствором аммиака, третья (7) — водой, четвертая (8) — 10%-ной серной кислотой. Вторая, третья и четвертая склянки служат для поглощения испаряющегося аммиака. Этилацетилен конденсируется в ловушках (9), помещенных в сосуды Дьюара *, заполненные смесью ацетона и углекислоты (—30°).

Собранная система должна быть герметична во избежание потери этилацетилена.

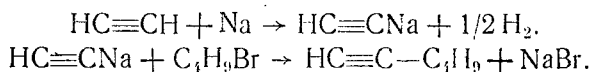
Во второй боковой тубус вставляют капельную воронку, из которой в течение часа прикапывают иодистый этил. При этом

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

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

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

5. Синтез гексина-1



Реактивы

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

Выполнять работу разрешается только после ознакомления с дополнительной инструкцией техники безопасности по работе с жидким аммиаком и ацетиленовыми баллонами. **Вся работа проводится под тягой, лицо необходимо защитить маской, на руки надеть резиновые перчатки.**

Прибор собирается, как показано на рис. 9.

В трехгорлую колбу (3) емкостью 2—3 л, снабженную механической мешалкой (2) и трубкой для ввода ацетилена (1), вливают 1 л жидкого аммиака. **Вливать аммиак надо осторожно через воронку, защитив лицо маской, а руки — перчатками,** так как в первый момент происходит сильное испарение (возможно и разбрызгивание) аммиака.

В жидкий аммиак при перемешивании пропускается ацетилен, высушенный прохождением через склянку с концентрированной серной кислотой. Насыщение аммиака ацетиленом продолжается 5 мин. Затем ток ацетилена уменьшают, в получен-

ный раствор через один из боковых тубусов добавляют мелко-нарезанный (размером с горошину) металлический натрий с такой скоростью, чтобы раствор не окрашивался надолго в синий цвет; если синяя краска исчезает слишком медленно, надо увеличить ток ацетилена. Обычно 25 г натрия прибавляют в течение получаса. Затем из капельной воронки в течение часа при эффективном перемешивании прибавляют по каплям 108 мл н.-бутилбромида. Для предотвращения сильного вспенивания

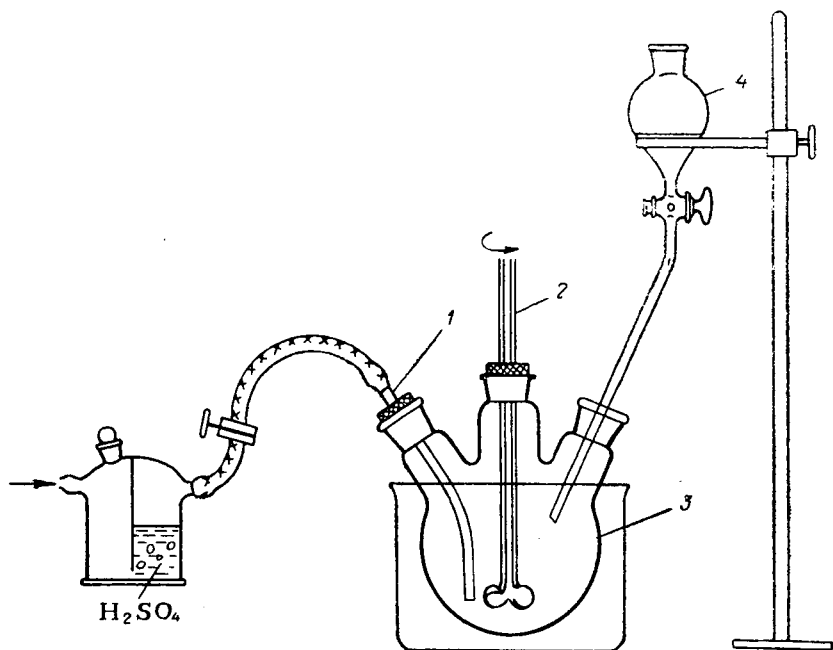


Рис. 9. Прибор для синтеза гексина-1.

после прибавления приблизительно половины бромистого бутила в колбу следует прилить через воронку 0,5 л жидкого аммиака.

После прибавления всего н.-бутилбромида перемешивание продолжают в течение часа. Затем в реакционную смесь вводят из воронки по каплям (во избежание сильного разогревания) 150 мл концентрированного раствора аммиака (5 мл/мин) и далее в течение получаса 450 мл воды. Реакционную смесь переносят (под тягой) в делительную воронку, и образовавшийся углеводородный слой отделяют от водного, промывают последовательно водой, 5%-ной соляной кислотой, водой, 10%-ным раствором соды и опять водой, каждый раз по 200 мл. Углеводород высушивают над хлористым кальцием и фракционируют с елочным дефлегматором. Выход гексина с т. кип. 70--

72° составляет 55—65 г (70—78% теоретического). Литературные данные: т. кип. 70—72° при 760 мм рт. ст., n_D^{20} 1,3990, d_4^{20} 0,7195.

ЛИТЕРАТУРА

Общие руководства

Котляревский И. Л., Шварцберг М. С., Фишер Л. Б. Реакции ацетиленовых соединений. Новосибирск, «Наука», 1967, 354 с.

Щелкунов А. В. Синтез монозамещенных ацетиленов. Алма-Ата, «Наука», 1970, 158 с.

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

Синтез карбинолов

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

Синтез гликолей

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

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

Гефтер Е. А. Методы получения химических реактивов. М., изд-во «ИРЕА», 1969, т. 18, с. 80.

Бутин-1

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

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

Гексин-1

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

The preparation and alkylation of metal acetylides in liquid ammonia. — J. Org. Chem., 1937, vol. 2, p. 1—22. Aut.: T. H. Vaughn, G. F. Henion, R. R. Vogt et al.

Глава третья

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ

Алюмогидрид лития — комплексный гидрид лития и алюминия состава LiAlH_4 — нашел исключительно широкое применение в органическом синтезе в качестве универсального восстановителя полярных групп. К числу достоинств реакции восстановления алюмогидридом следует отнести мягкие условия, при которых она осуществляется, и хорошие выходы продуктов восстановления. Из положительных сторон этого реагента следует отметить доступность алюмогидрида лития, который легко может быть получен в лабораторных условиях, а также его большую гидридную емкость (имея небольшой молекулярный вес, LiAlH_4 обладает высоким содержанием водорода, способного восстанавливать органические соединения).

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

Помимо алюмогидрида лития, в органической химии нашли применение также комплексные гидриды других металлов, например борогидриды натрия и лития NaBH_4 , LiBH_4 , алюмогидриды кальция и магния $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$. Как восстановители, эти соединения имеют свои достоинства, но ни один из них не может сравниться с алюмогидридом лития в универсальности действия.

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА

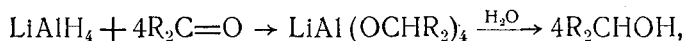
В табл. 4 приведен перечень соединений, которые могут быть восстановлены с помощью алюмогидрида лития. В обычных условиях алюмогидридом лития не восстанавливаются простые

эфир, ацеталь, кеталь, олефин и ацетилен, арилсульфон и органические перекиси (реакция идет очень медленно или совсем не идет). Следует, впрочем, отметить, что при изменении условий опыта реакционная способность перечисленных соединений может возрасти.

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

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Восстановление альдегидов и кетонов осуществляется в соответствии с уравнением



т. е. на восстановление 1 моля карбонильного соединения требуется всего 0,25 молей реагента. Восстановление альдегидов приводит к образованию первичных спиртов, а восстановление кетонов — к образованию вторичных спиртов. С помощью алюмогидрида лития могут быть восстановлены альдегиды и кетоны как жирного, так и ароматического ряда. Выходы продуктов восстановления обычно бывают почти количественными.

В некоторых случаях реакцию не удастся довести до конца из-за образования труднорастворимого комплекса реагента с исходным соединением или с продуктом реакции. В этом случае течению реакции восстановления помогает длительное нагревание смеси реагирующих веществ или применение более высококипящего растворителя. Так, цикlopentanон превращается в цикlopentанол при использовании обычной методики с выходом 60%. Однако, если реакционную смесь кипятить в течение часа, то выход увеличивается до 80%. В случае проведения восстановления в кипящем тетрагидрофуране цикlopentанол образуется с почти теоретическим выходом.

Скорость восстановления карбонильной группы намного превосходит скорость восстановления связей углерод—галоген, что позволяет избирательно восстанавливать эту группу, не затрагивая галогена. Так, восстановление гексахлорацетона приводит к образованию гексахлоризопропилового спирта с выходом 97%.

Восстановление β- и γ-аминоальдегидов и кетонов представляет собой удобный метод получения аминспиртов, альтернативный метод восстановления по Меервейну-Пондорфу-Верлею дает значительно более низкие выходы.

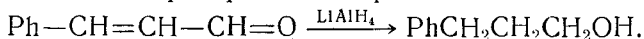
Наличие объемных заместителей рядом с карбонильной группой не мешает течению реакции, в то время как для каталитического восстановления это является серьезным препятствием.

анавливаемые алюмогидридом лития

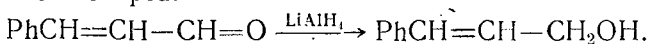
	Функциональная группа	Теоретический расход LiAlH_4 в молях	Продукт реакции
	$\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \quad \\ \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} >\text{C=O} \\ / \quad \backslash \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ >\text{C} \quad \text{C} < \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \quad \backslash \\ \quad \text{OR} \end{array}$ $\begin{array}{c} >\text{C} \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{---O---} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \quad \backslash \\ \quad \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---C---O---C---} \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{---C=O} \\ \quad \backslash \\ \quad \text{NH}_2 \end{array}$	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,5</p> <p>0,25</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,75</p> <p>1</p> <p>1</p>	<p>Первичные спирты</p> <p>Вторичные спирты</p> <p>Гидрохиноны</p> <p>Спирты</p> <p>Первичные спирты</p> <p>Гликоли</p> <p>Первичные спирты</p> <p>Первичные спирты</p> <p>Первичные амины</p>

Соединения	Функциональная группа	Теоретический расход LiAlH ₄ в молях	Продукт реакции
	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NHR} \end{array}$	0,75	Вторичные амины
	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NR}_2 \end{array}$	0,5	Третичные амины
	"	0,25	Альдегиды
	$\text{C}\equiv\text{N}$	0,5	Первичные амины
	"	0,25	Имины (альдегиды)
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{NO}_2 \\ \diagdown \end{array}$	1,5	Амины
Соединения	$\text{Ar}-\text{NO}_2$	1	Азосоединения
	$\text{Alk}-\text{NO}$	1	Амины
	$\text{Ar}-\text{NO}$	0,5	Азосоединения
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{NOH} \\ \diagdown \end{array}$	0,75	Амины
Спирты	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$	0,5	Первичные спирты
Сложные углеводороды	$\text{Alk}-\text{X}$ (X=Cl, Br, J)	0,25	Углеводороды
	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{S} \rightarrow \text{O} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	0,5	Тиоэфиры
Сульфокислоты	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$	0,5	Меркаптаны
Сульфокислоты	RSO_2Cl	0,5	Меркаптаны
Сульфокислоты	$\text{RSO}_2\text{OR}'$	0,25	Углеводороды Фенолы

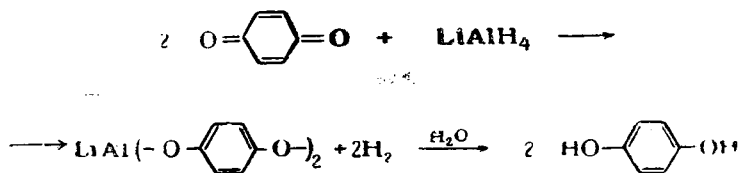
Двойная связь в ненасыщенных альдегидах и кетонах, как правило, при действии LiAlH_4 не затрагивается. Восстановление двойной связи происходит только в том случае, когда карбонильная группа сопряжена со стирильным остатком $\text{PhCH}=\text{CH}-$. Коричный альдегид, например, в обычных условиях превращается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



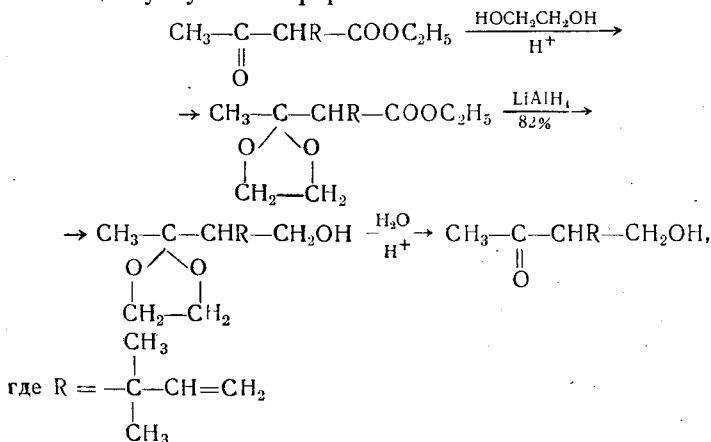
Аномального восстановления α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов можно избежать, если реакцию вести при пониженной температуре (-10°) и применять «обратный» порядок смешения реагентов, т. е. добавлять восстановитель к карбонильному соединению, а не наоборот. При таком порядке смешения реагентов в реакционной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



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

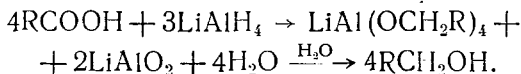


Ацетали и кетали алюмогидридом лития не восстанавливаются. Это обстоятельство имеет большое значение в связи с тем, что позволяет производить «защиту» карбонильной группы при восстановлении полифункциональных соединений. Такая защита была, например, произведена при восстановлении алкенилацетокусусного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

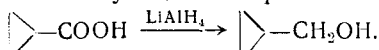


ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

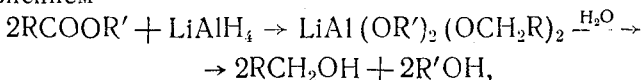
Монокарбоновые кислоты реагируют с алюмогидридом лития согласно уравнению



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

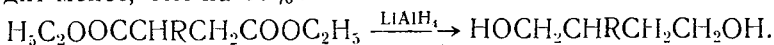


Обычно восстановлению самих кислот предпочитают восстановление их производных, которое проходит в гомогенной среде в более мягких условиях и не связано с непроизводительной тратой реагента. Из числа производных кислот для восстановления алюмогидридом лития чаще всего используют сложные эфиры. Восстановление осуществляется в соответствии с уравнением

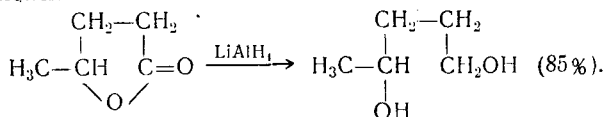


т.е. на 1 моль сложного эфира требуется всего 0,5 моля реагента. Легкость восстановления сложноэфирной группы позволяет восстанавливать ее избирательно в присутствии галогена или нитрогрупп в соединении. Выходы продуктов восстановления в большинстве случаев очень высокие.

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

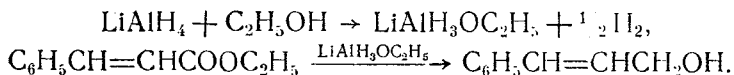


Лактоны при восстановлении алюмогидридом лития также дают гликоли:

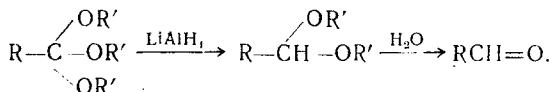


Сложные эфиры α,β -непредельных кислот часто восстанавливаются до насыщенных спиртов. Снижение температуры опыта и применение обратного порядка смешения реагентов позволяет и в этих случаях получать ненасыщенный спирт с высоким выходом. Другой способ избежать нежелательного направления

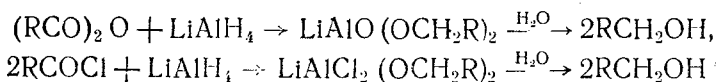
реакции состоит в добавлении к реагенту 1 экв. этанола. При этом, по-видимому, образуется этоксиалюмогидрид лития, который восстанавливает ненасыщенные эфиры более избирательно:



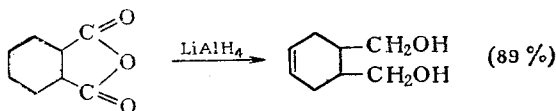
Ортоэфиры кислот восстанавливаются только до ацеталей, которые после гидролиза образуют альдегиды:



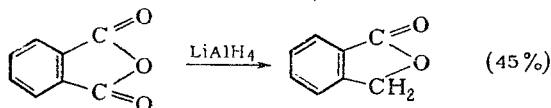
Восстановление ангидридов и галогенангидридов кислот осуществляется в соответствии с уравнениями:



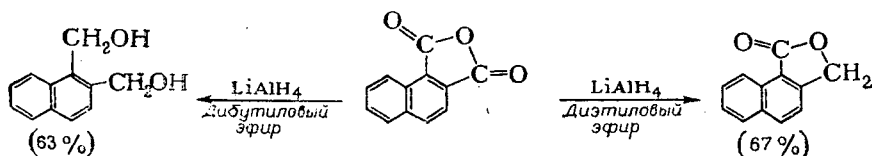
(на 1 моль исходного соединения расходуется соответственно 1 или 0,5 моля реагента). Выходы первичных спиртов при восстановлении хлорангидридов кислот составляют от 60 до 100%. При действии алюмогидридом лития на хлорангидриды α,β -ненасыщенных кислот двойная связь не затрагивается и образуются ненасыщенные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



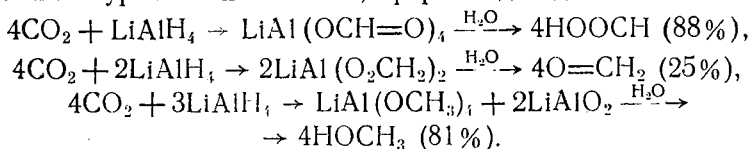
Если восстановление ангидрида дикарбоновой кислоты проводить в более мягких условиях с половиной необходимого количества восстановителя, то можно получить лактон:



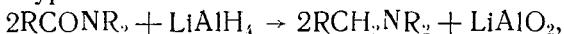
Ангидриды более сложного строения восстанавливаются до лактонов даже при действии избытка восстановителя. Только повышение температуры реакции позволяет получить из ангидрида 1,2-нафталиндикарбоновой кислоты соответствующий диол:



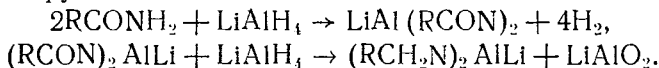
Здесь уместно упомянуть также о восстановлении алюмогидридом лития двуокиси углерода, которую можно рассматривать как ангидрид угольной кислоты. Эта реакция в зависимости от количества использованного реагента может привести к образованию муравьиной кислоты, формальдегида или метанола:



Восстановление N,N-дизамещенных амидов происходит в соответствии с уравнением

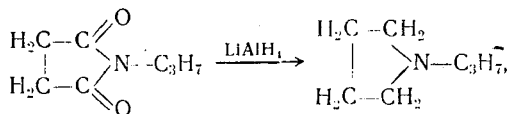


при этом на 1 моль амида расходуется 0,5 моля алюмогидрида. Количество алюмогидрида, требуемого для восстановления монозамещенного и незамещенного амида, должно быть увеличено соответственно на 0,25 и 0,5 моля. Это обусловлено расходом гидрида на взаимодействие с подвижным атомом водорода в амидной группе:

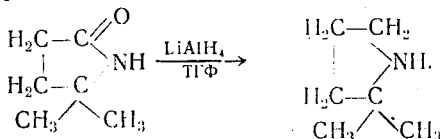


Промежуточно образующийся комплекс амида с реагентом нерастворим в эфире, поэтому восстановление незамещенных и монозамещенных амидов протекает труднее, чем восстановление N,N-дизамещенных амидов.

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

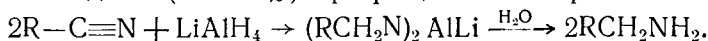


а из лактама γ -метил- γ -аминовалерьяновой кислоты получен 5,5-диметилпирролидин с выходом 79%:

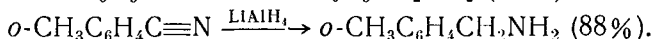
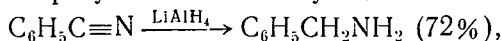


Восстановление амидов протекает в сравнительно жестких условиях: для осуществления последней из названных реакций требуется кипячение реакционной смеси в тетрагидрофуране со 150%-ным избытком алюмогидрида лития.

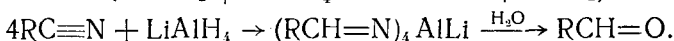
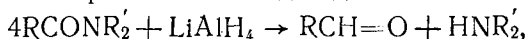
Нитрилы кислот при действии алюмогидрида лития с хорошими выходами (30—98%) превращаются в первичные амины:



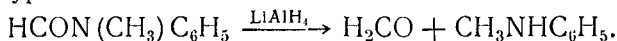
Например, при восстановлении нитрилов бензойной и о-толуновой кислот образуются соответствующие амины:



Как дизамещенные амиды, так и нитрилы кислот при действии 0,25 моля реагента на 1 моль производного кислоты (обратный порядок смешения реагентов) и при низкой температуре могут испытывать частичное восстановление, что приводит после гидролиза к образованию альдегидов:

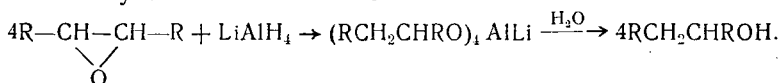


Такое течение реакции чаще всего наблюдается при восстановлении амидов, образованных азотистыми гетероциклами или ароматическими аминами. Формальдегид, например, может быть получен с 95%-ным выходом при действии $LiAlH_4$ на N-метиланилид муравьиной кислоты:



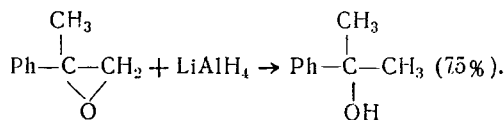
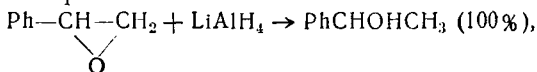
ВОССТАНОВЛЕНИЕ α -ОКСЕЙ

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



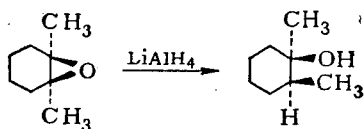
Расход алюмогидрида составляет 0,25 моля на 1 моль окиси. В несимметричных окисях вида $R_2C-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH_2}}$ и $RHC-\underset{\text{O}}{\underset{\diagup \quad \diagdown}{CH_2}}$

разрыв происходит преимущественно со стороны наименее замещенной связи, так что образуются соответственно третичный и вторичный спирты:



Эта региоселективность реакции выгодно отличает ее от менее избирательного каталитического гидрирования α -окисей.

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

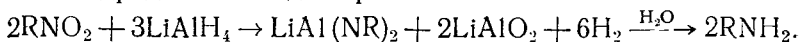


Это обстоятельство является следствием S_N2 -механизма реакции.

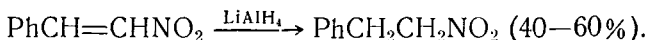
ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОТ-, СЕРУ- И ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

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

Нитросоединения алифатического ряда восстанавливаются алюмогидридом лития до первичных аминов:



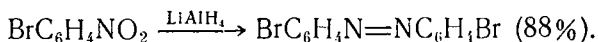
Расход реагента составляет 1,5 моля на 1 моль нитросоединения. Двойная связь, сопряженная с нитрогруппой, в обычных условиях восстанавливается до простой. Интересной особенностью этой реакции является то, что, в отличие от сопряженной карбонильной группы, нитрогруппа присоединяет водород после того,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



Восстановление ароматических нитросоединений останавливается на стадии образования азосоединения:

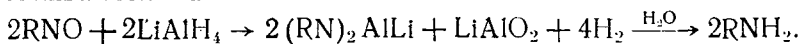


Расходуется всего 1 моль реагента на 1 моль нитросоединения. Примером реакции этого типа является восстановление *n*-бромнитробензола:



До азосоединений идет также восстановление ароматических нитрозо- и азоксисоединений.

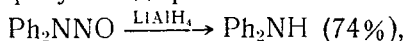
C-нитрозосоединения алифатического ряда гладко восстанавливаются в амины:



N-нитрозосоединения при восстановлении образуют соответствующие гидразины:

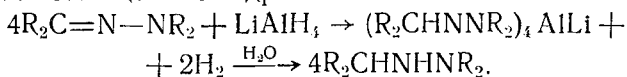


В то время как восстановление дизамещенных N-нитрозаминов алифатического ряда всегда приводит к образованию соответствующих диалкилгидразинов, направление реакции восстановления ароматических нитрозаминов зависит от количества алюмогидрида. Так, при прибавлении N-нитрозамина к избытку алюмогидрида образуется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

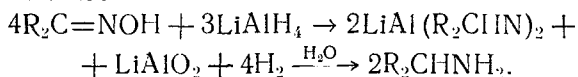


при смешении эквимольных количеств реагентов образуется смесь дифенилгидразина (73%) и дифениламина (20%). При обратном порядке смешения реагентов (избыток нитрозамина) выход гидразина составляет 90%.

При восстановлении гидразонов альдегидов и кетонов могут получиться замещенные гидразины:



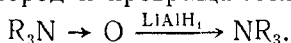
Так, из диметилгидразона формальдегида при действии алюмогидрида лития можно получить триметилгидразин, который трудно синтезировать другими методами. Оксимы альдегидов и кетонов под действием алюмогидрида лития превращаются в первичные амины:



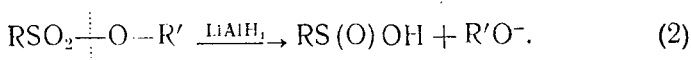
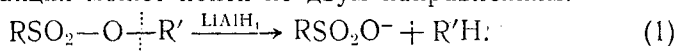
Из числа азотсодержащих соединений, восстанавливаемых алюмогидридом лития, можно упомянуть еще основания Шиффа, или азометины $\text{RN}=\text{CHR}$, которые при восстановлении дают вторичные амины:



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



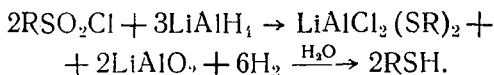
В области сераорганических соединений с помощью алюмогидрида лития восстанавливают главным образом эфиры сульфокислот. Реакция может пойти по двум направлениям:



Согласно схеме 1 происходит реакция бимолекулярного нуклеофильного замещения аналогично реакции с галогенопроизводными углеводородов (см. ниже). Реакция по схеме 2 проходит подобно восстановительному омылению эфиров карбоновых кислот до спиртов.

Теоретически для восстановления одной сульфогруппы необходимо 0,25 моля LiAlH_4 , однако в действительности приходится применять большой избыток — до 3 молей алюмогидрида на 1 моль сульфокислоты. Алифатические и алициклические эфиры реагируют главным образом по уравнению 1, эфиры фенола — по уравнению 2.

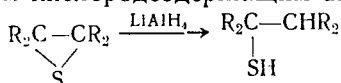
Сульфохлориды восстанавливаются до меркаптанов в соответствии с уравнением



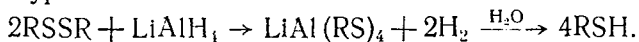
Тираны $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ведут себя по отношению к алюмогидриду



лития подобно своим кислородсодержащим аналогам:

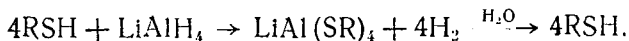


Алифатические и ароматические дисульфиды $\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R}$ гладко восстанавливаются с образованием соответствующих меркаптанов по уравнению



Сульфоксиды $\text{R}_2\text{S}=\text{O}$, и сульфоны RSO_2R при восстановлении алюмогидридом лития образуют соответствующие тиоэфиры.

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

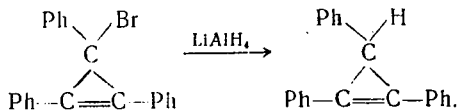


Восстановлению эти соединения и тиоэфиры RSR' в обычных условиях не поддаются.

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

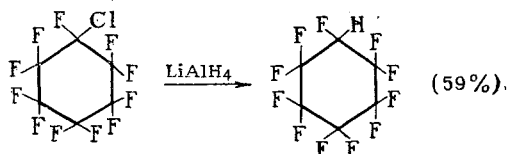


Таким способом был, например, восстановлен 3-бромтрифенилциклопропен:



Реакцию ведут в высококипящем растворителе.

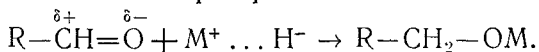
Экспериментальные результаты указывают на то, что не все четыре атома водорода молекулы алюмогидрида обладают одинаковой активностью по отношению к галогенопроизводным. Взаимодействие первого атома водорода с молекулой RX происходит значительно быстрее, чем взаимодействие последующих, поэтому для завершения реакции рекомендуется применять большой избыток алюмогидрида лития. Способность легко замещаться на водород падает в ряду $J > Br > Cl$. Восстановить фторпроизводные не удастся, даже если атом фтора находится в реакционноспособном бензильном положении. Различие в подвижности галогена в этой реакции позволяет избирательно замещать один галоген, сохраняя другой в молекуле. Например, при действии алюмогидрида на хлорундекафторциклогексан получается ундекафторциклогексан:



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

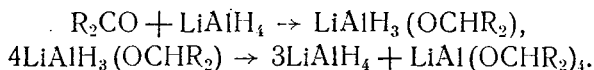
МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

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



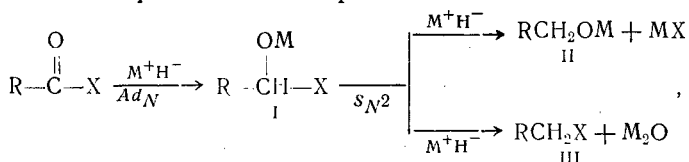
Восстановление карбонильных соединений осуществляется как реакция бимолекулярного нуклеофильного присоединения Ad_N . Взаимодействие алюмогидрида лития с альдегидами и кетонами происходит в четыре стадии, причем образуется тетраалкокси-производное $\text{LiAl}(\text{OCHR}_2)_4$. В настоящее время считают, что это соединение образуется в результате диспропорционирования

первичного продукта реакции — алкоксиалюмогидрида лития по уравнению



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

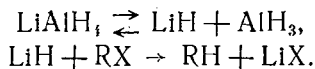
Восстановление карбоновых кислот и их производных осуществляется в две стадии, первой из которых является присоединение Ad_N приводящее к образованию алкоголята I:



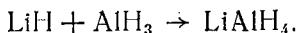
где $X = Cl, OR', OH, NR'_2$.

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

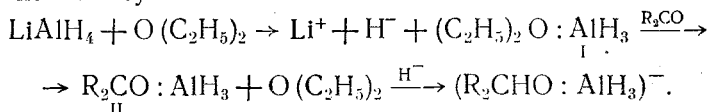
Восстановление галогенопроизводных углеводородов, α -окисей и эфиров сульфокислот осуществляется как чистый S_N2 -процесс, где роль нуклеофильного агента играет ион H^- . Взаимодействие между $LiAlH_4$ и галогенопроизводными имеет, однако, некоторые особенности. Восстановителем в этой реакции является гидрид лития, образующийся при гомолитическом разложении $LiAlH_4$:



После того, как прореагирует один гидридный эквивалент, реакция прекращается. Последующее взаимодействие проходит чрезвычайно медленно и незначительно. С самим гидридом лития реакция, однако, не идет, так как он практически нерастворим в реакционной среде и поэтому не может образовывать гидрид-ионы, необходимые для гидрогенолиза. При добавлении каталитических количеств $LiAlH_4$ реакция с гидридом лития протекает количественно и с большой скоростью, так как выделяющийся гидрид алюминия постепенно переводит весь гидрид лития в растворимое состояние:



Растворитель имеет большое значение в реакциях восстановления алюмогидридом лития, как, впрочем, и во всех реакциях S_N2 . Восстановление гладко осуществляется только в растворителях с донорными свойствами, например в эфирах. Считают, что $LiAlH_4$ в эфире диссоциирует благодаря комплексообразованию. Восстанавливаемая группа затем вытесняет эфир из комплекса гидроксида алюминия с эфиром (I), вслед за чем происходит присоединение гидрид-иона к вновь образованному комплексу II:

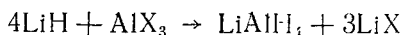


ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

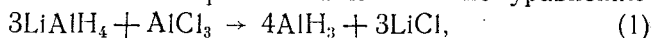
Приготовление и анализ растворов алюмогидрида лития. Если в распоряжении экспериментатора имеется готовый твердый препарат алюмогидрида лития, то раствор его можно приготовить следующим образом. Куски алюмогидрида размельчают в специальной камере в атмосфере азота или аргона, причем рекомендуется использовать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

Иногда приходится готовить алюмогидрид лития в лаборатории непосредственно перед употреблением. Раствор $LiAlH_4$ получают взаимодействием гидроксида лития с треххлористым или, лучше, трехбромистым алюминием в среде абсолютного эфира. Обычно безводный галогидный алюминий в твердом виде или в виде раствора в эфире добавляют порциями при пере-

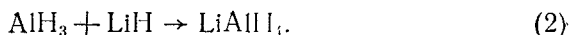
мешивании к охлаждаемой суспензии гидрида лития в том же растворителе. Реакция осуществляется в соответствии с уравнением



и сопровождается большим выделением тепла. При использовании хлористого алюминия может наблюдаться некоторый индукционный период, во время которого реакция не начинается, несмотря на добавление значительного количества хлористого алюминия. Это обстоятельство может привести к нежелательным последствиям, поскольку накопление в реакционной среде большого количества хлористого алюминия по окончании индукционного периода вызовет слишком бурное течение реакции. Для сокращения индукционного периода и для более равномерного течения реакции бывает полезно добавить в реакционную смесь небольшое количество готового алюмогидрида лития. Роль алюмогидрида лития как инициатора процесса связывают с частичным восстановлением хлористого алюминия по уравнению

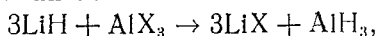


вслед за которым происходит гладкое взаимодействие гидридов:



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

Синтез алюмогидрида проходит две стадии: сначала образуется гидрид алюминия:



который затем взаимодействует с гидридом лития по уравнению (2). При избытке хлористого алюминия возможно расходование образовавшегося алюмогидрида по уравнению (1); чтобы этого не произошло, обычно в небольшом избытке берут гидрид лития.

Полученный раствор LiAlH_4 отфильтровывают через стеклянную вату от осадка непрореагировавшего гидрида лития и образовавшегося при реакции хлористого лития. Эту операцию следует проводить по возможности быстро. Желательно не допускать контакта раствора с влагой воздуха, чтобы не вызывать гидролиз реактива. Бромистый литий, в отличие от хлористого, в эфире растворим, и его присутствие не мешает течению реакции восстановления, что значительно упрощает дело. В случае использования AlBr_3 для синтеза алюмогидрида раствор продуктов реакции просто сливают с осадка избыточного гидрида лития декантацией. Выход препарата 93—98%-ной чистоты составляет 85—90%.

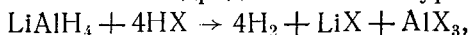
Далее определяют концентрацию LiAlH_4 в полученном растворе одним из описанных ниже способов, и раствор готов к употреблению. В случае необходимости можно выделить из него твердый алюмогидрид, упаривая раствор в вакууме. LiAlH_4 выпадает при этом в виде белого или чуть сероватого порошка. Твердый алюмогидрид лития хранят в банках с притертыми пробками, залитыми парафином. При работе с сухим алюмогидридом существует опасность пожара, так как он чрезвычайно чувствителен к действию влаги и к растиранию. Раствор алюмогидрида лития тоже нужно хранить только при полном исключении контакта его с воздухом. При длительном хранении раствор несколько мутнеет и активность его падает. Перед употреблением такого раствора его нужно профильтровать и заново определить активность реагента.

Таблица 5

Растворимость LiAlH_4 в органических растворителях и их температура кипения

Растворитель	Растворимость при 25 °С, г/100 г растворителя	Т. кип. растворителя, °С
Диэтиловый эфир	35—40	34,5
Тетрагидрофуран	13	64—65
Дибутиловый эфир	2	142
Диоксан-1,4	0,1	101,4
Моноглим (1,2-диметоксизтан)	7	85
Диэтилкарбитол (β, β'-диэтоксизтиловый эфир)	4	188

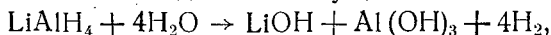
В некоторых случаях для проведения реакции восстановления готовят раствор алюмогидрида лития не в эфире, а в другом, более высококипящем растворителе. В табл. 5 приведены растворимость LiAlH_4 и температуры кипения растворителей, что может помочь в выборе среды для проведения той или иной реакции. Вещества, содержащие подвижный атом водорода (спирты, амины, органические кислоты и т.д.) в качестве растворителей использованы быть не могут, так как энергично взаимодействуют с алюмогидридом лития по уравнению



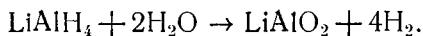
где $\text{X} = \text{RCOO}, \text{PhO}, \text{RO}, \text{RS}, \text{RC}\equiv\text{C}, \text{R}_2\text{N}$ и т.д.

Так же реагирует с алюмогидридом и вода, поэтому используемые растворители перед опытом должны быть тщательно высушены.

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

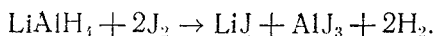


а при избытке реактива:



Анализ основывается на измерении объема водорода, выделившегося при разложении точно отмеренного объема раствора. Объем газа измеряют в приборе, подобном тому, который используется для определения подвижного водорода по Церевитинову. Если объем газа поддерживать постоянным, тогда можно измерить количество выделившегося при гидролизе водорода по изменению давления в системе.

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



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

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

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

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

При проведении обычных опытов восстановления алюмогидрид часто берут в избытке от рассчитанного количества. Для разложения большого избытка реагента рекомендуется использовать этилацетат, который немедленно реагирует с алюмогид-

ридом, давая при этом этиловый спирт, обычно не мешающий дальнейшему выделению продуктов реакции.

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

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

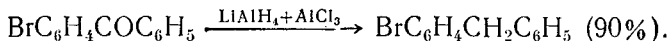
Следует иметь в виду, что некоторые продукты реакции, например многоатомные спирты, полученные из эфиров многоосновных кислот, являются веществами, хуже растворимыми в эфире и других растворителях, используемых для экстракции, чем в воде. В этом случае выделить продукт реакции можно либо длительной непрерывной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

МОДИФИКАЦИИ МЕТОДА И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДРУГИХ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

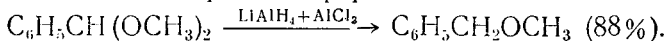
Существует несколько способов, позволяющих увеличить избирательность алюмогидрида лития в реакциях восстановления или усилить его действие. Одним из способов является применение смеси алюмогидрида лития с хлористым алюминием. В зависимости от соотношения компонентов смеси образуются восстановительные системы несколько различного действия. Следует отметить, что эти смешанные гидриды способны вызвать гидрогенолиз тетрагидрофурана до н.-бутанола, так что в данном случае в качестве растворителя можно использовать только эфир. Система $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ имеет две важные области применения: стереоспецифическое восстановление кетонов путем эимеризации полученной смеси спиртов в более стабильный стереоизомер и гидрогенолиз карбонильных соединений до углеводов. Так, при восстановлении 4-трет-бутилциклогексана смешанным гидридом состава 1 моль LiAlH_4 на 4 моля AlCl_3 *транс*-трет-бутилциклогексанол образуется с выходом 99%, в то время как при использовании одного алюмогидрида образуется до 20% *цис*-изомера.

Карбонильные соединения и спирты при действии $\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3$ претерпевают гидрогенолиз с образованием углеводов, что при использовании одного алюмогидрида лития наблюдалось сравнительно редко. Особенно легко реагируют аро-

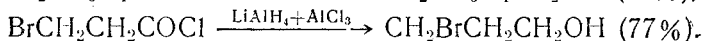
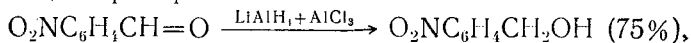
матические кетоны, например производные ацетофенона и бензофенона:



Интересной особенностью этого реагента является также его способность в отличие от алюмогидрида лития восстанавливать ацетали и кетали до простых эфиров:

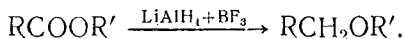


Смешанный гидрид состава 1:1 превосходит алюмогидрид лития как реагент для восстановления нитрилов в амины. В отличие от LiAlH_4 смешанный реагент не замещает галоген на водород и не восстанавливает нитрогруппы, поэтому с большим успехом может быть использован для избирательного восстановления, например:

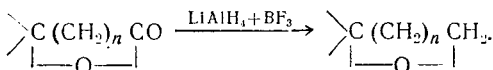


(в последнем случае при отсутствии хлористого алюминия выход падает до 44%).

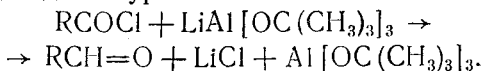
Добавка к алюмогидриду лития эфирата трехфтористого бора приводит к образованию нового реагента, обладающего уникальным свойством восстанавливать сложные эфиры до простых эфиров:



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



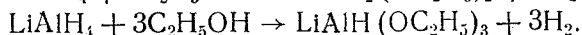
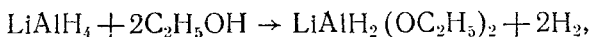
Весьма ценными свойствами обладает реагент, полученный обработкой алюмогидрида лития трет.-бутиловым спиртом. При этом с гидридом реагируют лишь три молекулы спирта, и образуется новое комплексное соединение состава $\text{LiAlH}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3$. Этот комплексный гидрид обладает большей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



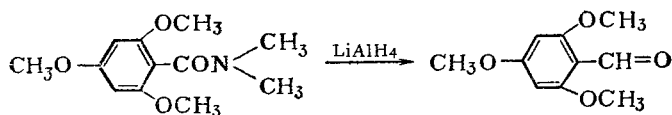
Реакция ведется при температуре -75° и обратном порядке смешения реагентов. Выходы альдегидов при восстановлении

хлорангидридов алифатических кислот составляют 40—60%, восстановление хлорангидридов ароматических кислот дает альдегиды с выходами 60—80%.

Специфичным восстановителем N,N-диметиламинов до альдегидов являются ди- и триэтоксialюмогидриды лития, получающиеся при обработке алюмогидрида рассчитанным количеством этилового спирта:



С помощью этих реагентов диметиламид триметоксибензойной кислоты, например, может быть превращен в соответствующий альдегид с выходом 60%:



Часто для осуществления более избирательного восстановления применяют комплексные гидриды других металлов.

Например, для восстановления альдегидов и кетонов предпочитают пользоваться боргидридами щелочных металлов, лития и натрия, которые не затрагивают других групп, имеющих в соединении, например, сложноэфирных или нитрильных. Боргидрид натрия вследствие большой стабильности и селективности действия оказался во многих отношениях более удобным восстановителем, чем алюмогидрид лития. Свойства боргидрида натрия как восстановителя, представлены в табл. 6. Боргидрид

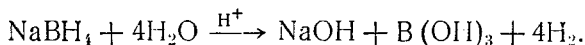
Таблица 6

Свойства боргидрида натрия как восстановителя

Восстанавливаются		Не восстанавливаются
Восстанавливаемые группы	Продукт реакции	
Альдегиды	Первичные спирты	Кислоты
Кетоны	Вторичные спирты	Ангидриды
Хлорангидриды	Первичные спирты	Сложные эфиры
Лактоны	Гликоли	Амиды, имиды
Сульфоксиды	Меркаптаны	Нитрилы
Алифатические нитро-соединения	Амины	Галогенопроизводные
		Ароматические нитро-соединения

натрия еще в большей степени, чем алюмогидрид, является инертным по отношению к неполярным углерод-углеродным кратным связям. Основной особенностью боргидрида натрия является то, что с водой на холоду он реагирует очень медленно и поэтому может использоваться для восстановления в водных

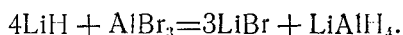
и спиртовых растворах. Это обстоятельство имеет большое значение в химии сахаров, которые в эфире нерастворимы и поэтому не могут быть восстановлены алюмогидридом. С горячей водой боргидрид натрия взаимодействует с выделением водорода, на чем основан один из методов анализа его растворов на содержание NaBH_4 :



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

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

1. Получение эфирного раствора алюмогидрида лития



Реактивы

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

Перед началом работы необходимо собрать прибор, как показано на рис. 10. Реакционная полулитровая трехгорлая колба (4) снабжается мешалкой (3), обратным шариковым холодильником (5) и капельной воронкой (2). Все шлифы следует хорошо смазывать вазелином, верхний конец обратного холодильника и капельная воронка должны быть защищены хлоркальциевыми трубками.

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

б) Реакция гидрида лития с бромистым алюминием. Надев на руки резиновые перчатки и защитив лицо маской от попадания кусочков гидрида лития, растирают в чугунной ступке технический гидрид лития и отвешивают 18 г хоро-

шо измельченного и отсеянного через сито порошка. (Эта часть работы проводится в хорошо действующем вытяжном шкафу, ступка и весы устанавливаются на специальном поддоне).

В реакционную колбу (4) заранее собранной установки вли-

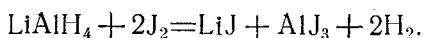
вают 100 мл абсолютного эфира и быстро вносят через боковой тубус порошок гидрида лития. Пускают в ход мешалку (3) и к суспензии гидрида лития в эфире из капельной воронки в течение получаса прибавляют при перемешивании приготовленный заранее раствор бромистого алюминия с такой скоростью, чтобы пары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

Полученный эфирный раствор алюмогидрида, не встряхивая, осторожно сливают с осадка через воронку с тампоном из стеклянной ваты в сухую колбу, измеряют объем полученного раствора и закрывают колбу хлоркальциевой трубкой, смазав шлиф вазелином.

Осадок с воронки и из колбы (смесь бромистого лития с избытком гидрида лития) небольшими порциями переносят под тягой в баню с водным (1:1) этиловым

спиртом (при хранении на воздухе осадок может воспламениться).

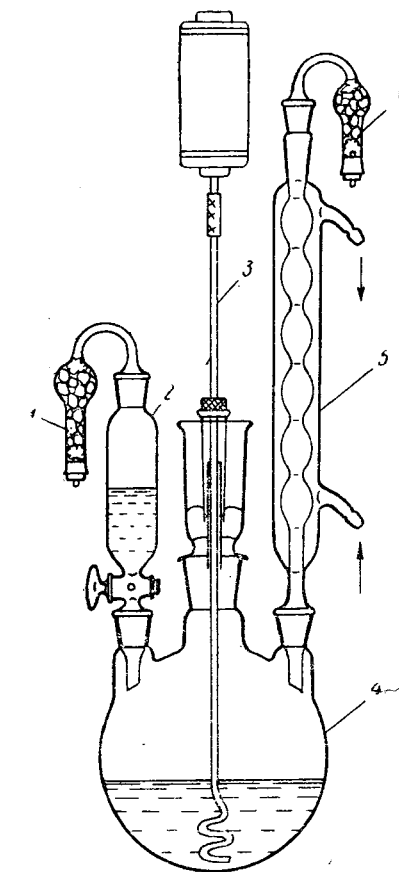
2. Иодометрическое определение алюмогидрида лития



Реактивы

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

Рис. 10. Прибор для восстановления алюмогидридом лития.



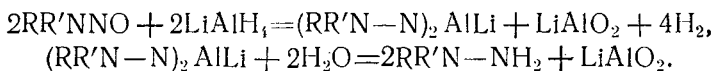
В коническую колбу на 100 мл помещают 20 мл 0,4 н. бензольного раствора иода и быстро добавляют к нему точно отмеренный калиброванным шприцем* объем эфирного раствора алюмогидрида лития (1 мл). После непродолжительного встряхивания прибавляют 5—10 мл воды, 4—5 капель уксусной кислоты и оттитровывают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

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

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

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

3. Получение несимм.-диалкилгидразинов (восстановление N-нитрозаминов)



Реактивы

N-нитрозамин	0,2 моля
Алюмогидрид лития (эфирный раствор)	0,2 моля

Восстановление проводится в приборе, изображенном на рис. 10.

Отмеряют объем приготовленного раствора алюмогидрида лития, содержащий 0,2 моля $LiAlH_4$ и помещают его в сухую трехгорлую колбу (4) с мешалкой (3), капельной воронкой (2) и обратным холодильником (5), защищенными хлоркальциевыми трубками (1). Эквимолекулярное количество нитрозамина помещают в капельную воронку и осторожно по каплям в течение 1 часа прибавляют к раствору алюмогидрида так, чтобы эфир умеренно кипел. На этой стадии работы нельзя отходить от установки. Необходимо внимательно следить за течением реакции и в случае необходимости быстро подставить заранее приготовленную баню с ледяной водой. Смывают нитрозамин со стенок капельной воронки 5 мл эфира и приливают его к

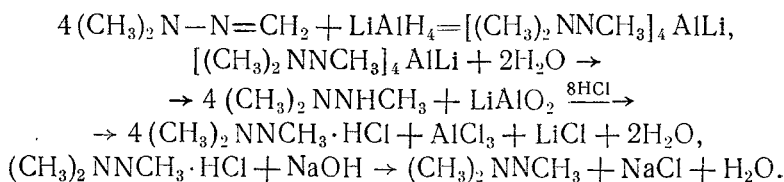
* Обратите внимание на номер шприца и узнайте у лаборанта его точный объем (с поправкой).

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

реакционной смеси. По окончании самопроизвольного кипения реакционной смеси кипятят ее при перемешивании на закрытом нагревателе еще 1 час. На этой стадии работу можно прервать. На следующий день колбу хорошо охлаждают смесью льда с солью и медленно прибавляют из капельной воронки 60 мл 40%-ного водного раствора едкого кали. Особенно осторожно надо прибавлять первые 3—5 мл щелочи.

Сливают прозрачный эфирный раствор с белого осадка гидроокисей и промывают осадок дважды порциями по 30 мл эфира. Эфирный раствор высушивают твердым КОН, отгоняют эфир на закрытом нагревателе и остаток перегоняют из колбы с дефлегматором в вакууме водоструйного насоса. Фракции диалкилгидразинов собирают в интервалах 2—3° в соответствии с температурами кипения, указанными в табл. 7. Измеряют показатели преломления основной фракции и остатка, сопоставляют их с данными табл. 7 и 8 и определяют выход полученного диалкилгидразина.

4. Получение триметилгидразина (восстановление диметилгидразона формальдегида)



Реактивы

Алюмогидрид лития, эфирный раствор	0,15 моля
N,N-диметилгидразон формальдегида	0,5 моля
Едкий натр, гранулированный	130 г
Соляная кислота, конц.	100 мл
Лед	200 г

Прибор для работы собирают, как показано на рис. 10.

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

Сильно охладив колбу льдом с солью, осторожно добавляют к реакционной смеси 50 мл воды, при этом первые 10—15 мл реагируют очень бурно, и их необходимо вводить по каплям.

Физические константы несимметричных диалкилгидразинов

№	Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	d_4^{20}
1	Этил-н.-бутилгидразин	142,6 (758)	1,4289	0,8044
2	Этилизобутилгидразин	131,1 (766)	1,4224	0,7924
3	Ди-н.-пропилгидразин	141 142 (764)	1,4270	0,8008
4	Диизопропилгидразин	133,7—133,8 (767)	1,4314	0,8174
5	Ди-н.-бутилгидразин	77,5—79,5 (18)	1,4545	0,8082
6	Диизобутилгидразин	55,0—55,4 (14)	1,4234	0,7873

Примечание. 1. Для соединений 1—4 брутто-формула $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$, молекулярный вес 116,2; для соединений 5,6 брутто-формула $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2$, молекулярный вес 144,3.
2. В графе 3 в скобках приведены значения давления в мм рт. ст.

Таблица 8

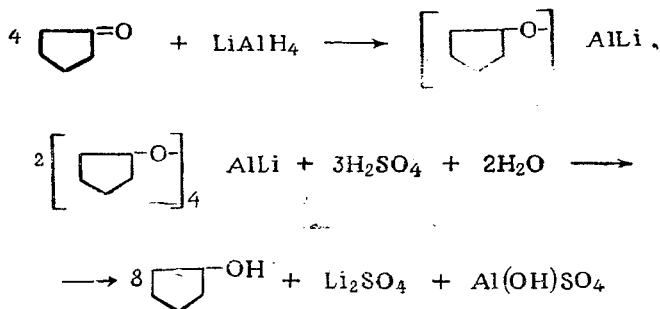
Физические константы диалкилнитрозаминов

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

Примечание. В графе 2 в скобках приведены значения давления в мм рт. ст.

Затем в фарфоровом стакане емкостью 800 мл готовят смесь из 100 мл конц. HCl и 200 г льда и 50 мл этой разбавленной холодной кислоты из капельной воронки вводят в колбу с реакционной смесью, после чего разбирают прибор и все содержимое колбы в три приема выливают под тягой в стакан с оставшейся соляной кислотой и льдом. Жидкость переносят порциями в фарфоровую чашку емкостью 0,3 л и полностью удаляют (работать под тягой) эфир на водяной бане. Остаток после удаления эфира упаривают на плитке до объема около 150 мл. В колбу с насадкой Вюрца, капельной воронкой и длинным нисходящим холодильником помещают 50 мл воды, 130 г гранулированного едкого натра и к горячему раствору щелочи по каплям прибавляют упаренный солянокислый раствор продуктов реакции. Отгоняют дистиллат, отходящий до 100° , и насыщают его при охлаждении твердым едким натром. Органический слой отделяют под тягой, высушивают щелочью и перегоняют из колбы с елочным дефлегматором. Собирают фракцию с т. кип. $58,5\text{—}60,5^\circ$, выход триметилгидразина составляет 17—20 г (50—60% теоретического). Литературные данные: т. кип. 60° при 735 мм рт. ст.; n_D^{20} 1,4039; d_4^{20} 0,7736.

5. Получение цикlopентанола (восстановление цикlopентанона)



Реактивы

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

Восстановление проводится в приборе, изображенном на рис. 10.

В сухую трехгорлую полулитровую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают эфирный раствор алюмогидрида, содержащий 0,15 моля LiAlH_4 . К нему прибавляют по каплям из воронки (2) 0,5 моля (42 г) свежеперегнанного цикlopентанона в 60 мл абсолютного эфира с такой скоростью, чтобы эфир умеренно кипел. Реакция начинается сразу, и восстановление проходит гладко. После прибавления кетона реакционная смесь перемешивается еще 1 час при комнатной температуре. Затем колбу сильно охлаждают льдом с солью и осторожно прибавляют по каплям 10%-ную серную кислоту (~200 мл) до полного растворения осадка. Отделяют эфирный слой, а из водного карбинола дважды экстрагируют эфиром порциями по 30 мл и, присоединив вытяжки к эфирному слою, эфирный раствор цикlopентанола высушивают прокаленным сульфатом магния. Отгоняют эфир из колбы с дефлегматором и перегоняют полученный цикlopентанол, отбирая промежуточную фракцию до температуры $136\text{--}138^\circ$ и основную — в интервале $2\text{--}3^\circ$. Взвешивают фракции, остаток от перегонки и определяют их показатели преломления. Получают 30—35 г цикlopентанола (75—80% теоретического). Литературные данные: т. кип. $139\text{--}140^\circ$; n_D^{20} 1,4531, d_4 0,9478.

ЛИТЕРАТУРА

Общие руководства

Мичович В., Михайлович В. Алюмогидрид лития и его применение в органической химии. Пер. с англ. М., ИЛ, 1957, 258 с.

Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. Пер. с нем. Л., «Химия», 1971, 624 с.

Вибберг Э., Шмидт М. Литий. — В кн.: Редкие металлы. Пер. с нем. М., ИЛ, 1954, с. 85—86.

Анализ алюмогидрида лития

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

Восстановление нитрозаминов

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

The synthesis of unsymmetrically disubstituted hydrazines. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 790—792. Aut.: H. Zimmer, L. F. Audrieth, M. Zimmer, R. Rowe.

Восстановление диметилгидразона формальдегида

Class I. B., Aston J. G., Oakwood T. S. Trimethylhydrazine and tetramethylhydrazine. — J. Amer. Chem. Soc., 1958, vol. 75, p. 2937—2939.

Восстановление циклопентанона

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

Глава четвертая

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Метод каталитического гидрирования, наряду с другими важнейшими процессами органической химии, широко используется в настоящее время в промышленности и в научно-исследовательской работе для синтеза и анализа разнообразных органических соединений, а также для изучения их структуры. Внедрение гидрирования в технику явилось стимулом для широкого развития процессов деструктивного гидрирования, синтезов из окислов углерода, облагораживания топлива и многочисленных реакций восстановления.

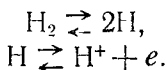
Каталитические реакции водорода с органическими соединениями можно разбить на следующие группы:

А. Каталитическое гидрирование по месту кратных связей $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $C\equiv N$, $N=N$ для получения частично или полностью насыщенных водородом соединений.

Б. Каталитическое восстановление с присоединением водорода к кислородсодержащим соединениям без вытеснения кислорода и с вытеснением его в виде воды. Сюда относятся реакции восстановления альдегидов, кетонов, кислот, сложных эфиров в спирты и предельные углеводороды, а также — кислородных соединений азота до аминогруппы и другие реакции.

В. Каталитическое деструктивное гидрирование (гидрогенолиз или крекинг) с присоединением водорода к осколкам молекул и образованием насыщенных соединений меньшего молекулярного веса.

Современные теории катализа, объясняющие процессы каталитического гидрирования, придают большое значение структуре катализатора, поляризации и деформации молекул и делают попытки интерпретации указанных процессов с помощью электронных представлений. Роль катализатора заключается в активации вступающих в реакцию молекулярного водорода и гидрируемого соединения. Процесс активации молекул водорода сводится вначале к диссоциации его молекул на атомы, а затем к образованию в силовом поле катализатора протонов и электронов:



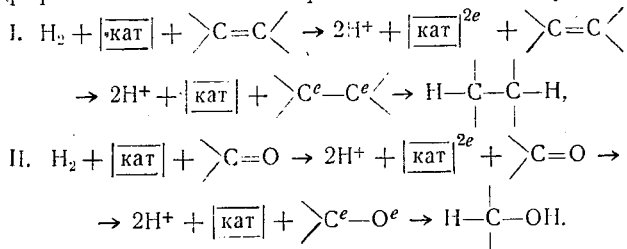
Механизм активации молекулы восстанавливаемого соединения наиболее подробно описывается мультиплетной теорией Баландина, в которой каталитические реакции рассматриваются с двух точек зрения: структурного соответствия строения катализатора и молекулы реагента и энергии связей отдельных атомов реагентов с катализатором. Согласно этой теории, силовые поля не менее чем двух каталитически активных центров (дублетов), расположенных на поверхности кристаллической решетки катализатора на определенных расстояниях друг от друга, притягивают молекулу реагента, которая вследствие этого деформируется и образует промежуточный активный комплекс, превращающийся с перераспределением связей в новую молекулу конечного продукта.

Адсорбция молекул может происходить и на нескольких активных центрах (мультиплетах) одновременно, вызывая сильную деформацию связей и образование временно активного комплекса с центрами катализатора.

Для каталитической реакции необходимо, чтобы распад активного комплекса на мультиплет шел в направлении образования соединений, отличных от исходных, и чтобы молекулы этих соединений десорбировались с поверхности катализатора. Мультиплетная теория позволяет схематически представить механизм многих поверхностных реакций, а также объяснить процессы отравления и активации катализаторов, но она не рассматривает причины образования хемосорбционных связей между реагентами и катализаторами. Этот вопрос рассматривается в электронной теории катализа.

В зависимости от электронного строения катализаторы обладают электронодонорным или электроноакцепторным характером, который определяет их адсорбционную способность. Наличие незаполненных орбит обуславливает адсорбцию нуклеофильных веществ, например водорода; отсутствие электронных вакансий при наличии свободных валентных электронов придает катализатору способность к адсорбции электрофильных веществ, например кислорода.

В соответствии с высказанными представлениями процесс гидрирования можно изобразить в виде следующих схем:



Скорость каталитического процесса, идущего на поверхности катализатора в мономолекулярном слое, зависит от количества и активности катализатора, а также от скорости подвода к нему

реагентов и отвода продуктов реакции, т. е. от скорости диффузии. При гидрировании в жидкой фазе необходимо, чтобы водород и восстанавливаемое соединение в растворителе продиффундировали к поверхности катализатора, адсорбировались на нем, прореагировали друг с другом и полученные продукты десорбировались с катализатора. Это сложный многостадийный процесс, суммарная скорость которого часто определяется скоростью диффузии. В этом случае говорят, что реакция происходит в «диффузионной области».

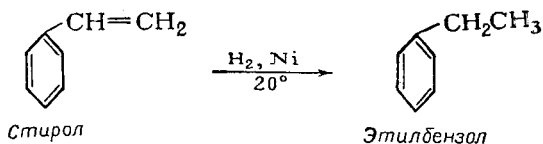
Для исследования кинетики гидрирования на поверхности катализатора, т. е. для изучения реакции в «кинетической области», следует исключить влияние диффузии, что достигается в первую очередь введением интенсивного перемешивания, изменением температуры, количества катализатора и других факторов. Катализатор не изменяет свободной энергии реакции, зависящей от начального и конечного состояния системы, не изменяет и положения химического равновесия, но он снижает энергию активации исходных веществ, необходимую им для начала взаимодействия. Катализируемые и некатализируемые процессы подчиняются одним и тем же законам и протекают лишь по термодинамически возможным направлениям, независимо от присутствия или отсутствия катализатора, отличаясь только скоростью достижения равновесия. Если реакция протекает столь медленно, что ее можно заметить лишь в присутствии катализатора, то с практической точки зрения катализатор можно рассматривать как инициатор новой реакции. Очень большое значение имеет избирательность действия катализатора. Если возможно несколько направлений реакций, катализатор может направить течение процесса по определенному, избранному пути, т. е. обеспечить образование нужного продукта из большого числа возможных.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

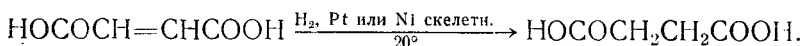
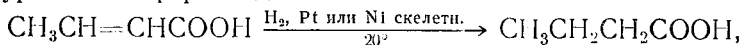
К числу наиболее легко каталитически восстанавливаемых групп принадлежат двойные углерод—углеродные связи. Легкость гидрирования, характеризуемая скоростью реакции, зависит в значительной степени от структурных особенностей соединения, в частности от степени замещения водорода при этиленовой связи. Алкены можно расположить в следующий ряд по уменьшению скоростей гидрирования:



Платина, палладий, никель (скелетный и на носителе) позволяют осуществлять процессы гидрирования большинства алкенов при комнатной температуре и давлении водорода не выше 2 ат. Этилен и монозамещенные этилены гидрируются в мягких условиях. Стирол легко восстанавливается даже на никелевом катализаторе, нанесенном на кизельгур, при нормальных условиях и почти с количественным выходом:



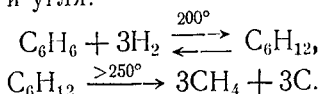
Кротоновая и малеиновая кислоты, являющиеся дизамещенными производными этилена, хорошо гидрируются над платиновым и никельскелетным катализатором при комнатной температуре и атмосферном давлении:



Тризамещенные олефины подвергаются каталитическому гидрированию при комнатной температуре, но при повышенном давлении водорода, тогда как гидрирование полностью замещенных олефинов может быть осуществлено лишь при температурах выше 175°.

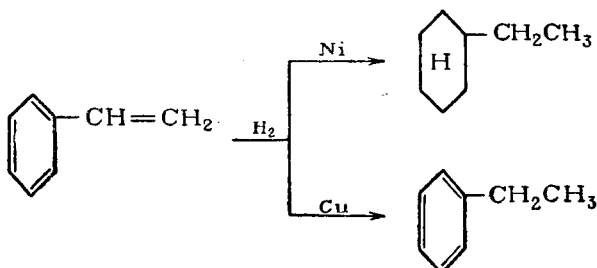
Другим важным структурным фактором при гидрировании непредельных соединений является пространственное расположение заместителей у двойной связи. *Транс*-изомеры гидрируются обычно труднее, чем соответствующие *цис*-изомеры. Количество и порядок расположения двойных связей в молекуле также оказывает влияние на скорость и легкость гидрирования. Ароматическое кольцо гидрируется обычно труднее, чем изолированная двойная связь. Так, циклогексен можно гидрировать в более мягких условиях, чем бензол или пиридин.

Среди ароматических соединений труднее всего гидрируются моноциклические, причем в результате их гидрирования можно получить только продукты полного насыщения. Скорость гидрирования гомологов бензола (толуола, ксилолов, мезитилена и др.) уменьшается с ростом степени замещения бензола. При наличии длинных боковых цепей наблюдается образование продуктов гидрирования с укороченными цепями вследствие реакции частичного крекинга. Гидрирование хорошо идет в присутствии платиновых, палладиевых или никелевых катализаторов. Наиболее подходящим и эффективным катализатором для гидрирования бензола в паровой фазе является никель, полученный из формиата никеля. Оптимальными являются температуры 180—200°, выше их выходы циклогексана снижаются из-за ускорения обратной реакции дегидрирования, а при температурах выше 250° может наступить крекинг циклогексана с образованием метана и угля:



В присутствии скелетного никеля и никеля на кизельгуре гидрирование ароматических углеводородов проводят обычно при 150—200° и давлениях 100—200 ат.

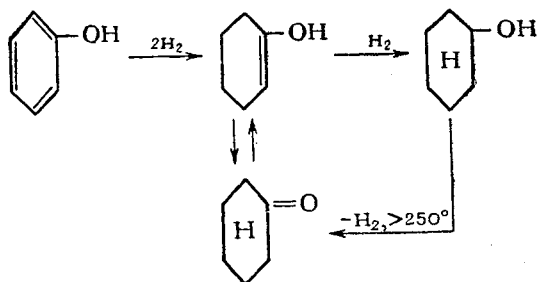
Ароматические углеводороды с непредельными боковыми цепями в зависимости от катализатора и условий гидрируются различно: скелетноникелевый катализатор гидрирует в жестких условиях и боковую цепь, и кольцо; медный катализатор гидрирует лишь боковую цепь:



В отличие от бензольных углеводородов ароматические углеводороды с конденсированными кольцами (нафталин, антрацен и др.) гидрируются сравнительно легко и более селективно. Легкость гидрирования увеличивается с возрастанием числа колец. В зависимости от активности катализатора и условий процесса можно получить продукты частичного или полного восстановления.

Фенолы гидрируются при температуре порядка 200—250° и повышенном давлении (100—150 ат) в присутствии никелевых катализаторов. Особенно активным катализатором для данной реакции является никель, полученный разложением формиата. Гидрирование фенола протекает при температуре 250° и давлении 100—130 ат с количественным выходом циклогексанола (90—95%). При температурах выше 250° из циклогексанола образуется циклогексанон, циклогексан, циклогексен и бензол.

При гидрировании фенола в вакууме при температуре 150° был получен только циклогексанон (90%), количество которого уменьшалось во времени. На основании этого сделан вывод, что фенол вначале превращается в тетрагидрофенол, т. е. енольную форму циклогексанона, который гидрируется далее в циклогексанол или частично стабилизируется в виде кето-формы, особенно при повышении температуры:



На скорость гидрирования ароматических соединений большое влияние оказывает наличие в них различных функциональных групп, большая часть которых подвергается воздействию водорода легче, чем само кольцо, поэтому в продуктах восстановления обычно не бывает алициклических соединений с первоначальной группой. Наиболее устойчивы к восстановлению по сравнению с кольцом карбонильная и карбоксильная группы.

Соединения, содержащие карбонильную группу, гидрируются труднее, чем соединения, содержащие ацетиленовые и этиленовые связи. Для гидрирования кетонов и альдегидов применяют повышенные давления и температуры, причем альдегиды гидрируются легче кетонов. В обоих случаях продуктами реакции являются соответствующие первичные или вторичные спирты. Для реакции пригодны все металлические катализаторы, но наиболее активными являются платина и скелетный никель W-6 и W-7, с помощью которых большинство альдегидов и кетонов могут быть восстановлены при комнатной температуре и давлении водорода 2—3 ат. При потере активности указанные катализаторы подвергаются реактивации: платина — путем обработки кислородом, а никель — добавкой щелочи.

При повышенных температурах (200—250°) и давлениях выше 100 ат в присутствии скелетного никеля реакции гидрирования карбонильных соединений, как правило, сопряжены с реакциями гидрогенолиза получающихся спиртов до углеводов:

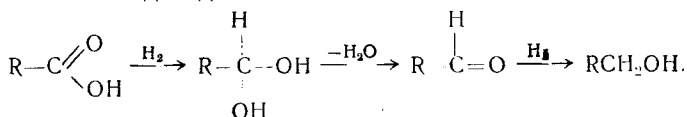


В более жестких условиях для реакций гидрирования карбонильных соединений могут быть использованы также и другие металлические катализаторы. В присутствии скелетной меди, проявляющей большую активность, чем металлическая восстановленная медь, реакция гидрирования идет при температурах 175—185° и давлениях 180—200 ат с выходом спиртов до 95% от теории, причем реакции гидрогенолиза в этом случае почти не наблюдается. В присутствии хромита меди карбонильные соединения могут быть восстановлены довольно легко в сравнительно более мягких условиях (температура 125—150° и давление 100 ат) почти количественно без протекания нежелательных реакций гидрогенолиза. Избирательная способность хромитных катализаторов (особенно цинкхромового) к восстановлению карбонильной группы позволяет применять их для частичного гидрирования ненасыщенных карбонильных соединений с получением непредельных спиртов.

Особый интерес представляет реакция непосредственного получения первичных спиртов путем каталитического восстановления органических кислот. Лучшим для этой цели является меднохромовый катализатор при давлении 200 ат, и температуре 300—350°. Выход спиртов составляет 80—95%. Однако при восстановлении низших кислот кроме спиртов образуются

углеводороды и эфиры восстанавливаемых кислот и образующихся из них спиртов.

Восстановление кислот до спиртов протекает через стадии образования альдегидов:

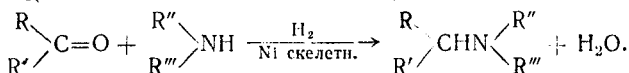
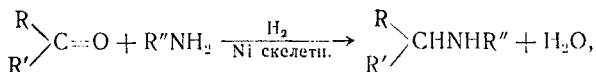
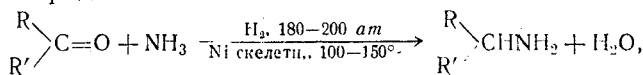


Остановить реакцию гидрирования кислот на стадии альдегида трудно, поэтому практическое значение для получения альдегида имеет метод Розенмунда, в котором в качестве исходного продукта рекомендуется использовать хлорангидриды кислот. Реакцию ведут с палладием, осажденным на сульфате бария.

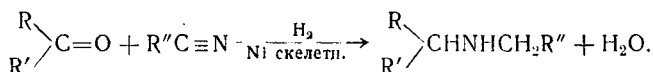
Сложные эфиры одно- и двухосновных кислот легко восстанавливаются при температуре 200—250° и давлении 200—300 ат над медно- или цинкхромитными катализаторами до соответствующих спиртов или гликолей. Для непредельных сложных эфиров рекомендуется брать цинкхромитный катализатор, который восстанавливает —COOH-группу в —CH₂OH, не затрагивая двойных связей.

Среди групп, содержащих азот, легче всего восстанавливается нитрогруппа. В присутствии активных катализаторов, например никелевых, происходит частичное расщепление азотсодержащего соединения с выделением аммиака. Поэтому лучше применять катализаторы с пониженной активностью, главным образом медные.

Значительно труднее гидрируются нитрилы и другие соединения с ненасыщенными связями между атомами углерода и азота. Гидрирование их необходимо проводить в присутствии скелетного никеля, а для уменьшения образования вторичных и третичных аминов реакцию вести в присутствии аммиака. Амины можно получать также путем каталитического восстановления кислородсодержащих карбонильных соединений в присутствии аммиака или аминов, в результате чего образуются первичные, вторичные и третичные амины с произвольно выбранными радикалами:



Вторичные амины образуются и путем восстановления нитрилов в присутствии кетонов:



ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Важнейшей стадией процесса гетерогенного катализа, как указывалось выше, является адсорбция реагентов на поверхности катализатора, которая приводит к тому, что реагирующие соединения попадают в зону его активного действия. Активность, а также селективность катализатора в значительной мере будет определяться его составом и способом приготовления. Очень часто применяются смешанные катализаторы, состоящие из двух или большего числа веществ, каждое из которых повышает активность катализатора в отношении определенной реакции и оказывает комплексное действие на процесс в целом.

Большая часть промышленных катализаторов представляет собой гетерогенные системы, состоящие из активной фазы, носителя и промотора. Активная фаза, будучи нанесена на инертный носитель, приобретает большую поверхность контакта с реагирующими жидкими или газообразными веществами и лучше используется. В качестве носителей применяют пористые материалы, обладающие большой удельной поверхностью: пемзу, кизельгур, глины, активные угли, асбест, синтетические гели и др.

Промотированные катализаторы можно отнести к типу смешанных катализаторов, так как они содержат в своем составе, кроме основной активной фазы, небольшие количества различных веществ (промоторов), изменяющих активность, селективность и стойкость катализатора. Различают два основных вида промоторов: структурообразующие и модифицирующие. Первые увеличивают время жизни микрокристаллической структуры активной фазы катализатора, которая в условиях его работы проявляет тенденцию к рекристаллизации (укрупнению кристаллов). Указанное действие промоторов можно обнаружить путем сравнения удельной поверхности промотированного и непромотированного катализатора. Модифицирующие промоторы изменяют строение и химический состав активной фазы, входя в кристаллическую решетку этой фазы и создавая в ней новые активные центры.

В качестве промоторов применяются окислы металлов, которые вводятся в окись основного металла до ее восстановления. Совместное восстановление обоих окислов в случае хорошо восстанавливаемых окислов активной фазы (окислов железа, меди, никеля, кобальта и др.) приводят к их стабилизации, а в случае трудно восстанавливаемых (окислов хрома, марганца и др.) — к их активированию и образованию на границе обеих фаз области с переменным составом, аналогичной образуемой при контакте носителя с активной фазой.

Приготовление катализатора с заданными свойствами является очень ответственной и трудоемкой операцией, требующей особой тщательности и точнейшего соблюдения всех рекоменда-

ций рецептуры, а также соблюдения предосторожностей от попадания возможных загрязнений.

Металлические катализаторы (никель, кобальт, медь и железо) обычно готовятся из солей металлов путем термического их разложения и последующего восстановления образующихся окислов. Для этой цели используют нитраты и хлориды, а также соли органических кислот (формиаты, оксалаты и ацетаты), которые разлагаются при сравнительно низких температурах. Образующиеся окислы восстанавливаются самопроизвольно до металлов за счет создающейся при разложении солей восстановительной среды. Таким образом из формиата никеля получают высокоактивный никелевый катализатор гидрирования (катализатор Сабатье).

Широко применяется также метод пропитки носителя каталитически активным веществом путем погружения его в раствор соответствующей соли, сушки и последующего прокаливания в токе азота до полного удаления продуктов разложения окислов азота, углекислого газа, окиси углерода, водяных паров, а в случае необходимости — восстановления водородом.

Распространенным также является метод осаждения каталитически активного компонента из водного раствора солей в виде окиси или гидроокиси, которые после соответствующей тщательной промывки, высушивания и термической обработки в присутствии водорода используются в качестве катализатора. В этом случае активность полученного катализатора в первую очередь зависит от условий осаждения: температуры, концентраций исходных растворов, последовательности и скорости их смешения, условий промывки и сушки, а также последующей термической обработки. Разновидностью указанного метода является соосаждение одной или нескольких активных фаз катализатора на носитель, находящийся в растворе в виде суспензии. При этом образуется тонкодисперсный катализатор с высокой степенью активности.

Катализаторы, получаемые осаждением из растворов солей (окислы и гидроокиси), после фильтрации подвергают брикетированию и сушке при температуре 100—120°. Крупные брикеты дробят и отсеивают, отбирая фракции заданного размера (чаще в лабораторных условиях употребляют фракции зерен от 2 до 4 мм). Удобным методом формирования катализатора является прессование тонкого порошка его в таблетки определенного размера с помощью машины. В этом случае, как правило, вводят в его состав небольшие количества (1%) связывающих добавок, например графита. Полученные таблетки имеют форму цилиндров, одинаковых по высоте и диаметру.

Заключительная стадия приготовления металлического катализатора состоит в переводе его в активное состояние — восстановлении окисла до свободного металла с сильно развитой активной поверхностью. Если этот процесс идет с выделением тепла, необходимо принять меры для его отвода и исключения

возможных перегревов катализатора, т. е. вести процесс при более низкой температуре или разбавлять водород инертным газом.

Самыми активными из металлических катализаторов для реакций гидрирования являются благородные металлы, из которых в лабораторной практике применяют платину и палладий высокой степени дисперсности в виде платиновой или палладиевой черни, а также указанные металлы, нанесенные на носители: активированный уголь, силикагель, диатомовую землю, карбонат и сульфат бария и др. Свободную платиновую и палладиевую чернь получают путем взаимодействия солей указанных металлов со щелочью в присутствии формалина. Таким же путем производят осаждение этих металлов на носителе. Для платинового катализатора, чаще употребляемого в практике, в качестве носителя используется активированный уголь. Так как указанные металлические катализаторы чувствительны к отравлению и неустойчивы в процессе хранения, вместо них используют их окислы, легко восстанавливаемые в процессе гидрирования до металла.

Оксид платины (катализатор Адамса) готовят сплавлением платинохлористоводородной кислоты с азотнокислым натрием. Она устойчива и не требует предосторожностей при хранении.

В особую группу можно выделить так называемые скелетные металлические катализаторы, в которых металл получается в чрезвычайно активной форме. Эти катализаторы стали известны с 1925 г., когда М. Реней взял патент на новый способ приготовления никелевого катализатора, используя реакцию выщелачивания кремния из измельченного никель-кремниевых сплава. Вместо кремниевых сплавов никеля можно взять сплавы его с магнием, алюминием или цинком. Во всех случаях после выщелачивания неактивных компонентов никель получается в виде пиррофорного порошка, обладающего активными каталитическими свойствами. Наиболее удобными для изготовления скелетных катализаторов никеля являются его сплавы с алюминием. Получаемые из них катализаторы получили название скелетных никелевых катализаторов, или «никеля Ренея».

Для изготовления скелетного катализатора в качестве активного каталитически действующего начала вместо никеля могут использоваться также кобальт, железо, хром и медь, сплавы которых после выщелачивания превращаются в черные или серо-черные легко воспламеняющиеся на воздухе порошки. Они обладают, также как и катализаторы, полученные по способу Сабатье термическим путем, кристаллической структурой, но отличаются приблизительно на порядок меньшим размером частиц.

В качестве примесей скелетные катализаторы содержат небольшие количества алюминия, окиси алюминия, щелочи и значительные количества адсорбированного водорода, который может быть удален из них при нагревании. Количество водорода

да зависит от условий, в которых проводилось выщелачивание исходного сплава. При хранении скелетные катализаторы теряют водород и одновременно понижают свою каталитическую активность, особенно в присутствии воздуха. Поэтому их следует сохранять в хорошо закрытых сосудах под слоем воды, спирта или другого инертного растворителя.

Наиболее широкое применение из всех скелетных катализаторов получил никель Ренея, активность которого может быть повышена добавкой к нему небольшого количества благородных металлов (платины, палладия). Свойства скелетных катализаторов, содержащих в качестве активного начала медь и железо, еще далеко не изучены. Известно, что медный скелетный катализатор по своему действию аналогичен восстановленной меди, полученной из окиси. В непредельных соединениях он гидрирует лишь концевую двойную связь, но проявляет большую активность при восстановлении карбонильных соединений. Активную скелетную медь можно получить также выщелачиванием из размельченного сплава Декарда (50% Al, 45% Cu, 5% Zn).

В настоящее время для восстановления сложных эфиров и кислот широко применяются так называемые хромитные катализаторы Адкинса, содержащие в составе окись хрома и окислы других металлов (чаще всего меди или цинка). Эти катализаторы получают осаждением соответствующих металлов в виде хроматов с последующим их термическим разложением до окислов. Хромитные катализаторы обладают высокой активностью, избирательны и мало чувствительны к ядам.

МЕТОДЫ ГИДРИРОВАНИЯ

Каталитическое гидрирование на твердых катализаторах при использовании реагирующих веществ в жидком или газообразном состоянии является гетерогенным процессом и может проводиться при нормальном или повышенном давлении. Наиболее удобно вести описание этих методов на основе их аппаратурного оформления.

ГИДРИРОВАНИЕ ПРИ НОРМАЛЬНОМ ДАВЛЕНИИ

Для осуществления процесса гидрирования в паровой фазе обычно используются проточные установки. Схема одной из лабораторных установок приведена на рис. 11. В блочную электропечь (10), температура которой регулируется автотрансформатором или терморегулятором, помещена реакционная трубка (8) с катализатором (11). Гидрируемое вещество с определенной скоростью подается из бюретки (6) при помощи дозирующего устройства (микронасоса (5), капиллярного питателя и др.) через капельницу в верхнюю часть реакционной трубки — испаритель (7), куда поступает водород из баллона через ре-

дуктор. Количество водорода измеряется реометром или газовым счетчиком (1). Температура регистрируется термопарой, введенной в стеклянный кармане (9) в зону катализатора. Полученные продукты из реакционной трубки поступают в холодильник-сепаратор (12), где происходит разделение жидких и газообразных веществ. Жидкие продукты остаются в сборнике, а газообразные, пройдя ряд ловушек и газовый счетчик (1), собираются в газометр для анализа или выводятся в тягу.

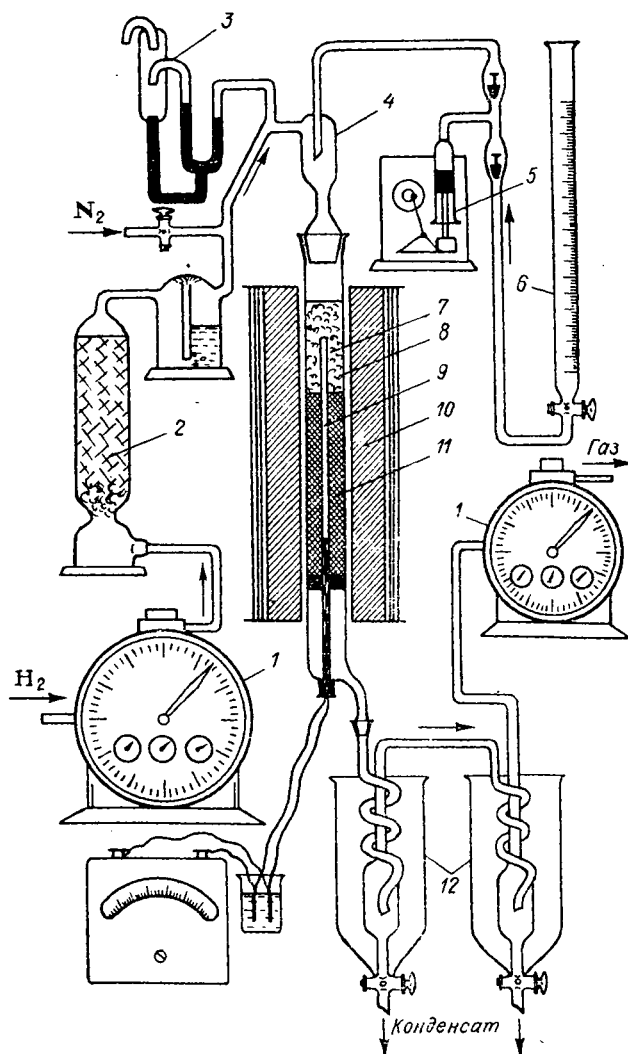


Рис. 11. Установка для гетерогенно-каталитических реакций в паровой фазе.

Аппаратура должна быть герметична, что проверяется перед каждым опытом. Попадание в установку воздуха недопустимо, так как восстановленные катализаторы очень легко окисляются и теряют активность. Охлаждение аппаратуры после опыта и хранение катализатора осуществляются в атмосфере водорода. Восстановление катализатора перед опытами проводится в самой реакционной трубке.

Для гидрирования в жидкой фазе по методу Фокина—Вильштеттера применяется установка, изображенная на рис. 12. Основными частями ее являются газовые бюретки емкостью 100—250 мл (5) и сосуд для гидрирования — «утка» (2). Прибор устанавливается на механической качалке, приводимой в движение от электромотора и дающей до 250—300 качаний в минуту, что обеспечивает хорошее встряхивание реакционной смеси.

Гидрирование в присутствии платиновых и палладиевых катализаторов проводят обычно на холоду, но может быть использовано и небольшое нагревание (до 50—70°), для чего «утку» помещают в термостат с водой. Часто применяют электрообогрев металлического блока, в который вставляется «утка». Удобно также пользоваться «утками» с двойными стенками или впаянными в них змеевиками для циркулирования воды, подаваемой из термостата.

Гидрирование лучше проводить электролитическим водородом, который перед началом опыта набирают из баллона или электролизера в газометр емкостью 8—12 л. Если применяется технический водород, то его следует очищать, пропуская через ряд склянок Тищенко с растворами щелочи, уксуснокислого свинца, перманганата калия и конц. серной кислоты. Гидрируемые вещества и растворитель также должны быть очищены от всяких загрязнений и прежде всего от веществ, ядовитых по отношению к катализатору. Источником загрязнений может быть и сама аппаратура. Вследствие этого ее отдельные части перед применением промывают очищенным растворителем.

ГИДРИРОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Высокие давления являются мощным средством воздействия на процесс гидрирования и в большинстве случаев дают возможность получить как новые продукты, так и ускорить течение реакции. Реакции, не идущие совсем или протекающие очень медленно при нормальном давлении, могут проходить с достаточной скоростью при высоком давлении. В реакциях, протекающих с уменьшением объема при участии одного или нескольких газообразных компонентов, а также в реакциях газов с жидкостью, применение повышенных давлений сдвигает химическое равновесие в благоприятную сторону и увеличивает выход конечного продукта.

Установки для лабораторных исследований под давлением

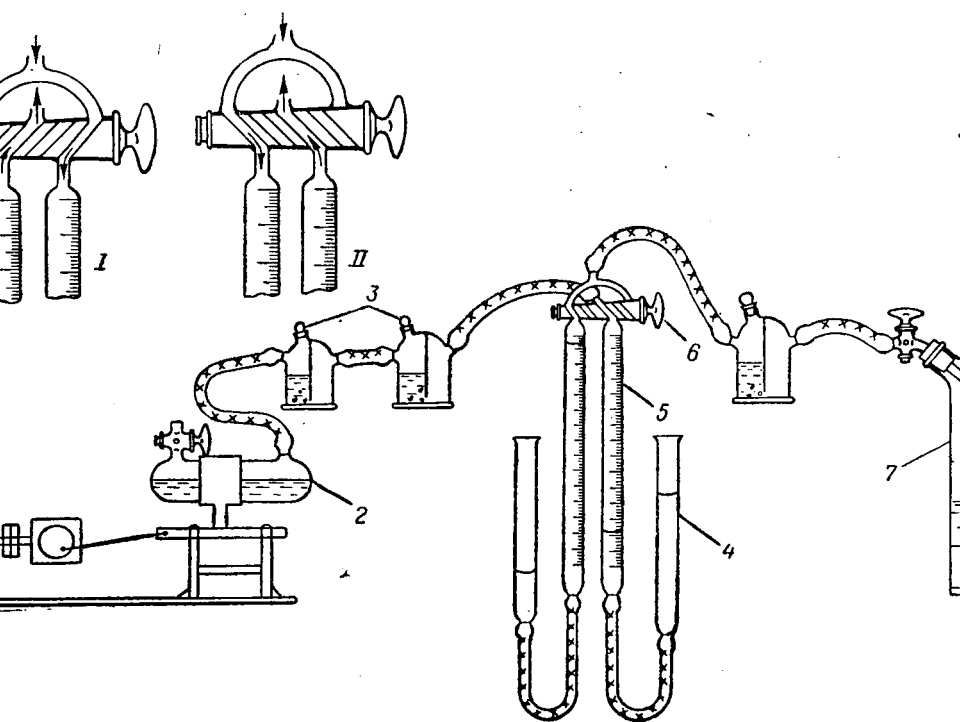


Рис. 12. Установка для каталитического гидрирования при атмосферном давлении

представляют собой комплекс различной аппаратуры и оборудования и по своему назначению могут быть разделены на четыре группы:

1. Аппаратура, в которой проводятся химические реакции (автоклавы, реакторы, реакционные трубки и др.).

2. Машины, с помощью которых создается давление (компрессоры, циркуляционные и жидкостные насосы, мультипликаторы и др.).

3. Контрольно-измерительные приборы (манометры, редукторы, дроссельные вентили, реометры, предохранительные устройства, расходомеры и др.).

4. Вспомогательная аппаратура (сепараторы, фильтры, баллоны, вентили, холодильники, сборники, соединительные детали аппаратов и трубопроводов и др.).

Реакционные аппараты, предназначенные для осуществления химического взаимодействия под давлением, различаются по принципу периодичности или непрерывности их действия. В конструктивном отношении они представляют собой пустотелые цилиндры, рассчитанные на рабочее давление данного процесса. В лабораторных исследованиях применяют, главным образом, аппараты периодического действия — автоклавы, первым образцом которых можно считать бомбу В. Н. Ипатьева (1903).

Простейшим является автоклав с ножевым уплотнением, имеющий в верхней части фланец и крышку (4) с головкой (2) к которой присоединяется вентиль (3) и манометр (1) (рис. 13).

Для замера температуры внутри автоклава крышка имеет пирометрический карман (7), а для отбора проб и выпуска жидкости из реактора устанавливается специальная сифонная трубка (6), доходящая до дна автоклава. Указанный аппарат может

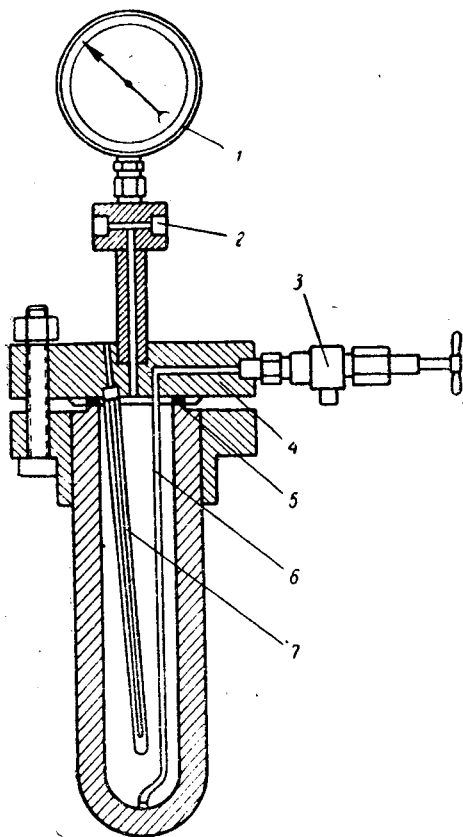


Рис. 13. Автоклав с ножевым уплотнением.

быть использован для проведения каталитических реакций, не требующих перемешивания и протекающих в жидкой фазе в присутствии твердых или жидких катализаторов. Для этого можно использовать также микрореактор типа «пробирки» (рис.14) емкостью 50—200 мл, изготовленный из просверленного стержня.

Для улучшения условий ведения реакций применяются устройства для механического перемешивания

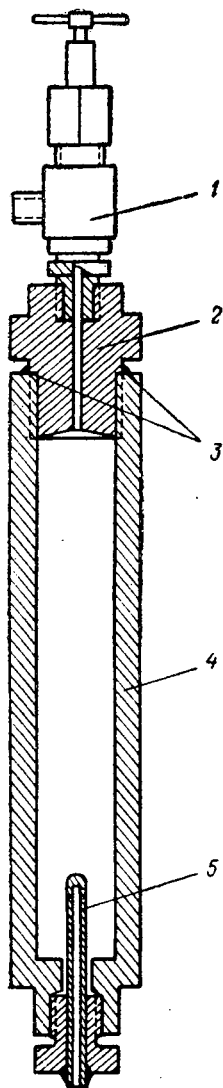


Рис. 14. «Пробирка» высокого давления.

1 — вентиль; 2 — головка для уплотнения; 3 — медный обтюратор; 4 — корпус; 5 — карман для термопары.

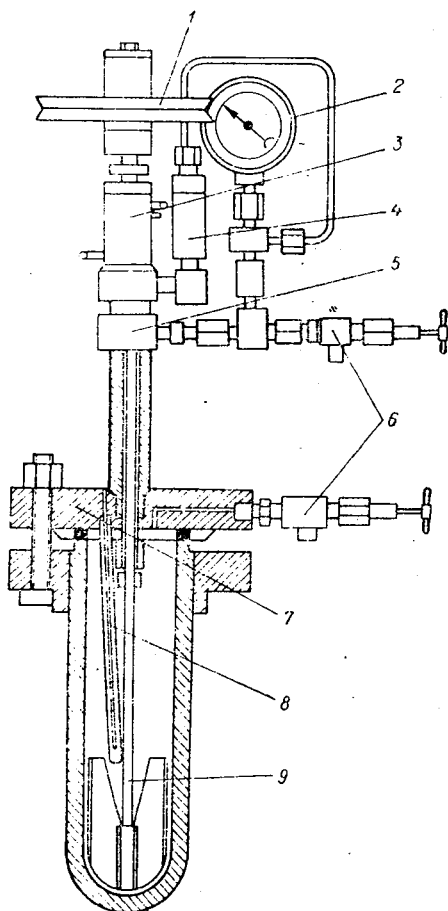


Рис. 15. Автоклав с якорной мешалкой.

1 — шкив; 2 — манометр; 3 — холодильник саляникового уплотнения; 4 — масленка; 5 — головка; 6 — вентиль; 7 — крышка с ножевым уплотнением; 8 — карман для термопары; 9 — мешалка.

содержимого автоклава, что увеличивает теплопередачу от внутренней стенки автоклава, обеспечивает равномерную температуру во всем рабочем объеме и улучшает контакт катализатора с реагирующими веществами. На рис. 15 изображен автоклав с якорной мешалкой. Мешалка имеет внешний контур, соответствующий форме корпуса автоклава, и применяется

для смешивания жидкостей и для перемешивания их со взвешенным катализатором. Скорость вращения якорных мешалок достигает 200—250 оборотов в минуту при давлении 300—350 ат. Действие мешалок этого типа очень эффективно.

Существуют конструкции автоклавов с мешалками без сальниковых уплотнений вращающегося вала, в которых электродвигатель помещен в зону высокого давления. Магнитный поток статора короткозамкнутого асинхронного мотора, расположенного снаружи автоклава, вращает ротор, помещенный внутри корпуса из немагнитной хромоникелевой стали. Такая конструкция автоклава позволяет работать при давлении до 400 ат, температуре 300—500° и числе оборотов пропеллерной мешалки до 3000. По этому принципу работают автоклавы системы Вишневского (рис. 16) объемом от 0,25 до 10 л. Пропеллер мешалки расположен в диффузоре (направляющей трубе), что благоприятно сказывается на циркуляции содержимого

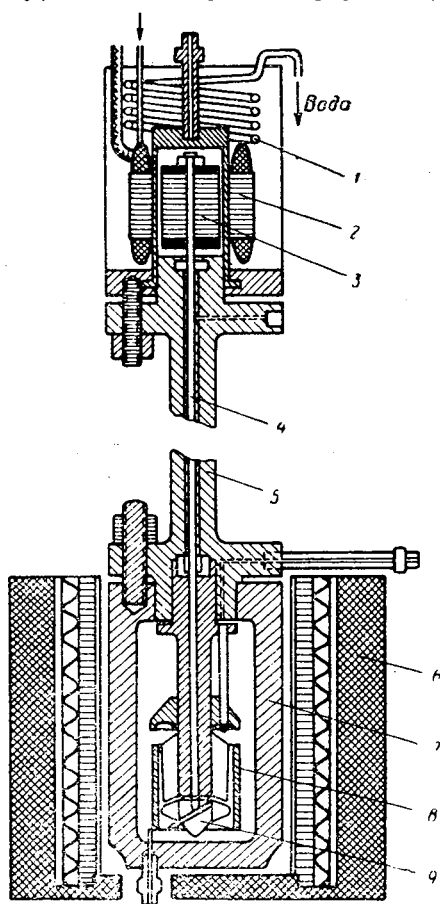


Рис. 16. Автоклав с пропеллерной магнитной мешалкой.

1 — холодильник статора; 2 — статор электродвигателя; 3 — ротор мотора; 4 — вал; 5 — горловина крышки автоклава; 6 — электропечь; 7 — корпус; 8 — диффузор; 9 — пропеллер мешалки.

внутри автоклава, создает лучшие условия для перемешивания реагирующих веществ и позволяет вести процесс непрерывно. Каталитические реакции в автоклаве с такой мешалкой протекают с большой скоростью. Время реакции в них сокращается в несколько раз.

Перемешивание в автоклавах может быть достигнуто и без мешалки путем качания или вращения самого автоклава. Такого типа аппараты применяются при очень высоких давлениях или сильно корродирующем действии среды на набивку сальника. В них исключается возможность загрязнения продуктов реакции смазкой, поступающей из сальника. Вращающийся лабораторный автоклав с электрообогревателем показан на рис. 17. Он приводится во вращательное движение от электромотора через редуктор.

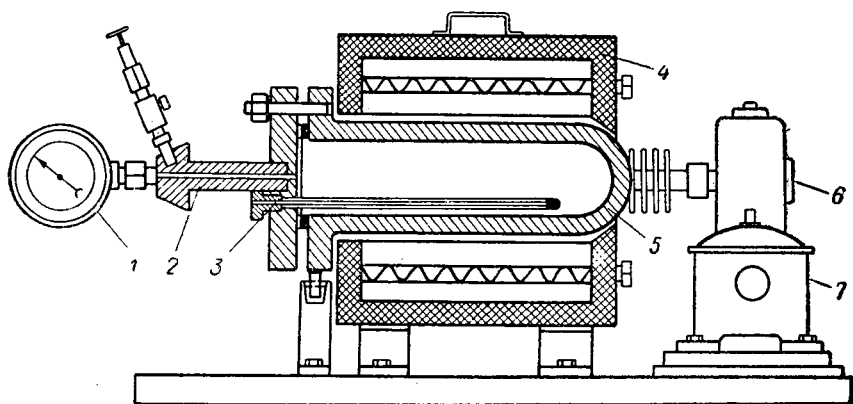


Рис. 17. Вращающийся автоклав с электрообогревом.

1 — манометр; 2 — головка с вентилем; 3 — карман для термопары; 4 — электропечь; 5 — корпус; 6 — редуктор; 7 — мотор.

Компрессоры являются наиболее распространенными машинами для создания высокого давления. При помощи компрессоров производится сжатие газов и накачивание их в аппараты, а также проводятся процессы, требующие непрерывной подачи газов. Лабораторные компрессоры представляют собой четырех- или пятицилиндровые машины, сжимающие газ соответственно до 300 или 1000 ат, имеющие в каждой ступени коэффициент сжатия 3—4 и производительность около 5—8 м³/час. На рис. 18 изображен компрессор на 1000 ат с принудительной смазкой цилиндров.

На компрессорах, имеющих масляную смазку, можно сжимать азот, метан, водород, окись углерода и другие так называемые постоянные, неконденсирующиеся при сжатии газы. Кислород сжимать в таком компрессоре абсолютно недопустимо вследствие того, что с маслом он дает сильно взрывчатые смеси. Сжатие газообразных углеводородов затруднительно, так как смазочное масло значительно растворимо в них и почти нацело уносится сжатым газом.

Для подачи жидкостей в аппаратуру под давлением применяются, главным образом, поршневые, так называемые плун-

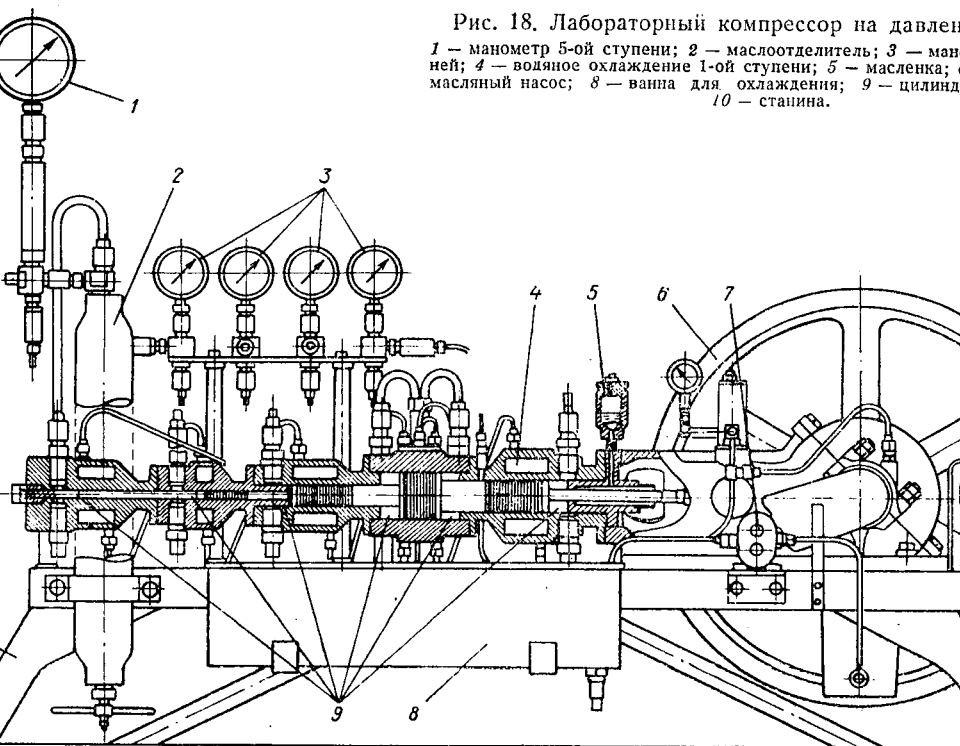


Рис. 18. Лабораторный компрессор на давлении 5-ой ступени; 2 — маслоотделитель; 3 — манометры; 4 — водяное охлаждение 1-ой ступени; 5 — масленка; масляный насос; 8 — ванна для охлаждения; 9 — цилиндры; 10 — станина.

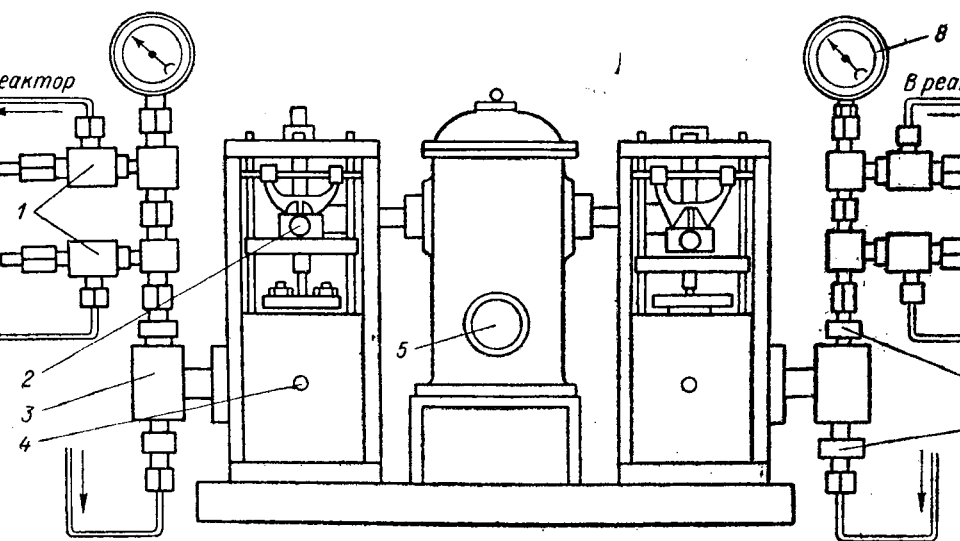


Рис. 19. Спаренный жидкостный насос на давление 500 ат.

1 — вентили; 2 — кулиса для регулировки насоса, 3 — клапанная коробка; 4 — цилиндр; 5 — редуктор с манометром; 6 — всасывающий клапан; 7 — нагнетательный клапан; 8 — манометр.

жерные насосы. Регулировка производительности насосов осуществляется изменением длины хода поршня. На рис. 19 показан жидкостной насос, рассчитанный на давление до 500 ат производительностью до 7 л/час.

Для обеспечения надежного контроля за давлением во время процесса и его регулировки используются измерительные и регулирующие устройства, важнейшими из которых являются манометры. Различают абсолютные и относительные манометры. К абсолютным относятся манометры, позволяющие непосредственно измерять давление, уравнивая его силой, значение которой может быть точно определено. К ним относятся

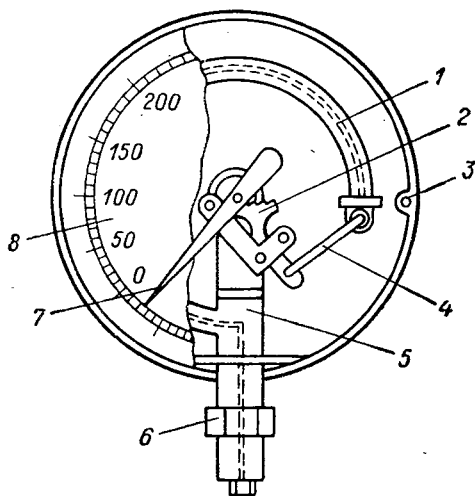


Рис. 20. Манометр с трубчатой пружиной.
1 — трубчатая пружина; 2 — зубчатый вал; 3 — корпус; 4 — поводок; 5 — держатель; 6 — штуцер; 7 — стрелка; 8 — циферблат.

жидкостные и поршневые (весовые) манометры. Относительными называют манометры, в которых для измерения давления используются упругие свойства материалов, калибруемые по показаниям абсолютных манометров или каким-либо иным косвенным методом.

Одним из наиболее распространенных манометров является манометр с трубчатой пружиной, имеющий шкалу до 5000 — 10 000 ат (рис. 20). Работа этого манометра основана на свойстве согнутой трубки эллиптического сечения разгибаться под действием внутреннего давления. Отгибющийся ко-

нец трубки соединен при помощи зубчатой передачи с указывающей стрелкой. Точность такого типа манометров, как правило, невелика (3—4%), но они удобны как указывающие приборы. Однако образцовые манометры этого типа могут иметь и большую точность показаний (до 0,35%), но требуют чрезвычайно осторожного обращения. Чтобы не растянуть пружину и не нарушить точность прибора, манометр включают только в момент измерения давления. Максимальное рабочее давление, измеряемое манометром, не должно превышать показания двух третей шкалы его при спокойной и половины шкалы при колеблющейся нагрузке. В случае резко меняющегося давления манометры снабжаются демпфирующими устройствами, смягчающими влияние толчков. Для этой цели перед манометрами ставят

диафрагмы с узким отверстием. Трубочатые пружины манометров подвержены остаточной деформации, вследствие чего манометры требуют частой проверки. Большим недостатком указанных манометров является возможность разрыва трубчатой пружины, что происходит сравнительно часто, поэтому работа с ними, особенно, если сжатой средой является газ, требует осторожности, в частности, установки перед манометром защитных сеток или небьющегося стекла.

Регуляторы давления применяются главным образом для того, чтобы редуцировать давление до определенной величины и автоматически поддерживать его в заданных пределах, независимо от исходной величины и изменения расхода газа. Редукторы изготавливаются только для газов и окрашиваются в отличительный цвет, соответствующий окраске баллонов для сжатых газов. Резьба на нажимной гайке редуктора соответствует резьбе на боковом штуцере вентиля баллона. Принципиальная схема редуктора приведена на рис. 6. Редукторы для кислорода, окрашенные в голубой цвет, не должны смазываться маслом, так как это может привести к взрыву.

Вспомогательная аппаратура, применяющаяся при работе с высокими давлениями, весьма разнообразна по

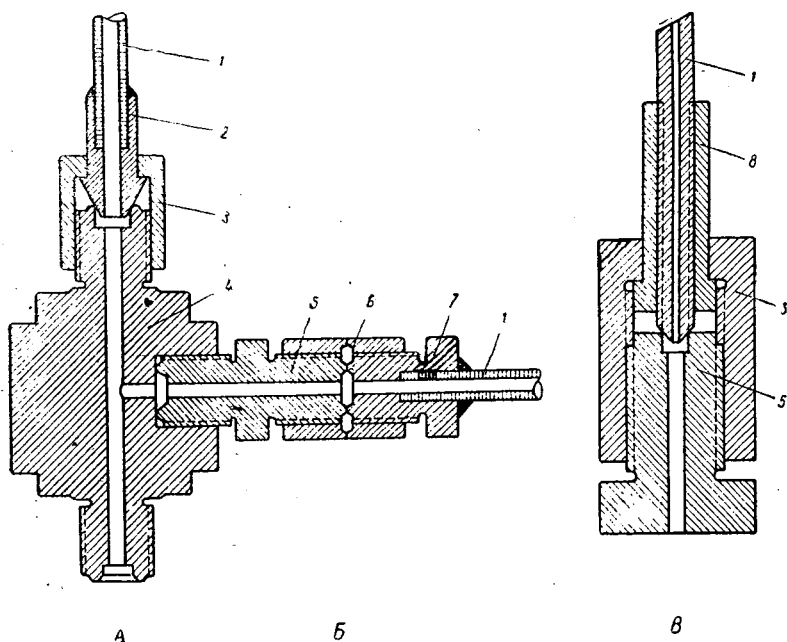


Рис. 21. Соединительные детали высокого давления.

А — присоединение трубки при помощи конуса и нажимной гайки; Б — присоединение при помощи полуниппеля и соединительной гайки; В — присоединение с помощью прижимной втулки. 1 — трубка; 2 — конус; 3 — нажимная гайка; 4 — тройник; 5 — ниппель; 6 — соединительная гайка; 7 — полуниппель; 8 — прижимная втулка.

своему назначению и устройству. Для охлаждения и отделения полученных жидких продуктов от газообразных применяются конденсаторы — холодильники, сходные по своему устройству с холодильниками, работающими при нормальном давлении. Для грубого разделения газообразной и жидкой фаз применяются сепараторы, работающие по принципу простого разделения жидкости и газа, для более полного их отделения используются фильтры, в которых производится очистка газа от взвесей жидкой фазы (туманов). В фильтрах используют разного рода насадки или набивки из волокнистых материалов.

На лабораторных установках высокого давления соединение труб и присоединение их к аппаратам, арматуре и приборам чаще всего осуществляется при помощи соединительных и нажимных гаек, ниппелей и других резьбовых соединений. На рис. 21 приводятся некоторые конструкции соединений. В лабораторных условиях на резьбовых соединениях обычно применяется правая или левая дюймовая трубная резьба и чаще всего используются резьбы от $\frac{3}{8}$ " до $\frac{3}{8}$ "*.

Ниппели с помощью стягивающей гайки с односторонней или право-левой резьбой используются для присоединения к аппарату различных деталей установки. Гораздо более удобным соединением является конус, прижимаемый специальной гайкой к конусному седлу. Этот вид соединения очень часто применяется для присоединения к аппаратам медных и стальных трубок. Конус к трубкам высокого давления припаивается твердым припоем или приваривается.

Вентили по своему назначению можно подразделить на регулировочные и запорные. Для регулирования

скорости потока, уменьшения давления (дресселирования) или устранения больших перепадов давления, применяются вентили с конусной шпилькой (штоком). Угловой регулирующий вентиль (рис. 22) применяется на установках для точной регуловки подачи небольших количеств газа и жидкости под давле-

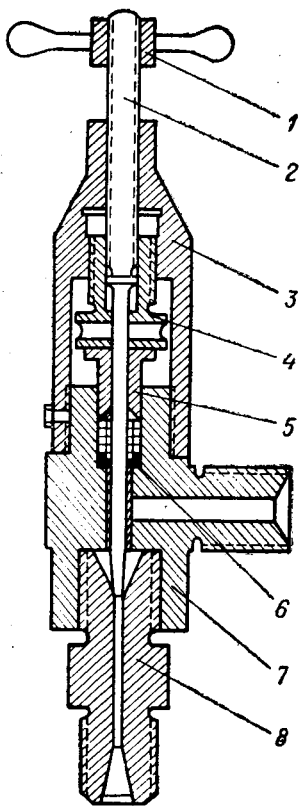


Рис. 22. Вентиль угловой точной регулировки.

1 — ручка; 2 — шток; 3 — фланец; 4 — нажимная гайка; 5 — бокс сальника; 6 — сальник; 7 — корпус; 8 — ниппель.

* За последнее время аппаратура изготавливается с применением метрической резьбы.

нием до 1000 ат. Сальники вентиляй имеют асбесто-графитовую или тефлоновую набивку. Запорные ventили (рис. 23) предназначены как для полного перекрывания прохода, так и для быстрого снятия давления в аппаратуре (выпуск газа или жидкости). Ventили изготавливаются с возможно широким проходом, причем конус штока даже при незначительном повороте ручки вентиля не должен создавать значительного сопротивления для прохода жидкости или газа.

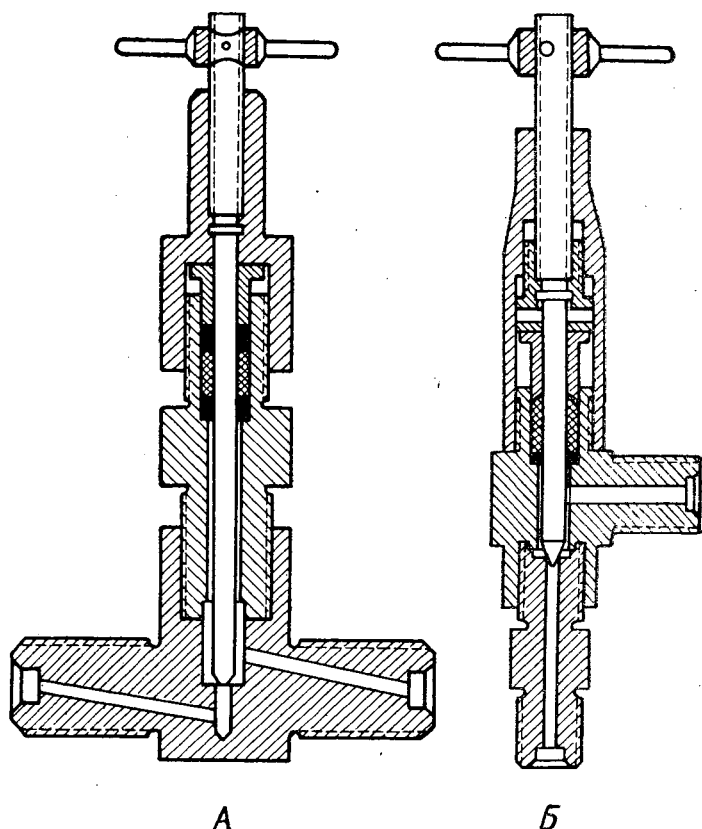


Рис. 23. Запорные ventили высокого давления.
А — прямоходный ventиль на 430 ат; Б — угловой на 1000 ат.

Баллоны для хранения и транспортировки газов под давлением изготавливаются из углеродистой стали и имеют большой вес. Согласно правилам эксплуатации баллон для внешнего отличия, а также для предохранения от коррозии должен окрашиваться масляной или эмалевой краской в определенный цвет с надписью, указывающей наименование газа, для которого он предназначен (см. табл. 9). Газы, под давлением могут

ние, резьба и маркировка баллонов для сжатых и сжиженных газов

Состояние газа	Допустимое давление в баллоне, ат	Горючесть	Резьба на штуцере вентиля	Отличительная окраска	
				баллона	цвет на газ
Сжатый	150	Негорючий	Правая	Черная	Желтый
Сжиженный	30	Негорючий	Правая	Желтая	Черный
Растворенный	30	Горючий	Правая	Белая	Красный
Сжатый	150	Горючий	Левая	Темно-зеленая	Красный
Сжатый	150	Негорючий	Правая	Черная	Белый
Сжатый	150	Негорючий	Правая	Голубая	Черный
Сжатый	150	Горючий	Левая	Красная	Белый
Сжиженный	25	Горючий	Левая	Красная	Белый
Сжиженный	25	Горючий	Левая	Красная	Белый
Сжиженный	125	Негорючий	Правая	Черная	Желтый
Сжиженный	30	Негорючий	Правая	Защитная	Желтый
	до 100	Горючие	Левая	Красная	Белый

находиться в баллонах сжатыми (водород, азот, кислород), сжиженными (углекислота, аммиак, хлор, этилен) или растворенными (ацетилен в ацетоне в баллоне, заполненном пористой массой).

Правила эксплуатации аппаратуры высокого давления требуют допуска к ней только хорошо инструктированного персонала, знающего аппаратуру, умеющего с ней обращаться и осведомленного о мерах предосторожности при выполнении соответствующей работы.

Необходимо строгое соблюдение технологического режима и всех правил техники безопасности. При нарушении условий технологического процесса, например повышении температуры, стенки аппаратов работающих под высоким давлением могут сильно перегреться и потерять прочность, вследствие чего **может произойти взрыв**.

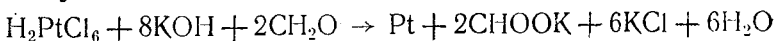
Аппаратура, предназначенная для работы под высоким давлением, как правило, должна устанавливаться за специальным ограждением. Такими ограждениями являются различной конструкции защитные кабины, изготовленные из стальных листов или железобетона, толщина стенок которых выбирается в зависимости от рабочего давления. Вход в кабину во время работы под давлением абсолютно недопустим. Поэтому на установках высокого давления предусматривается возможность открывать и закрывать все вентили и наблюдать за давлением и температурой снаружи.

В случае выявления неполадок в работающей аппаратуре высокого давления (утечка газа вследствие негерметичности прибора, закупорка трубопроводов, вентилях и др.) необходимо немедленно приостановить работу установки, выпустить газ по аварийной линии в атмосферу и выключить обогрев. Лишь после полного охлаждения и продувки аппарата инертным газом (азотом, углекислотой) можно приступить к ликвидации дефектов.

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Получение платиновой черни по способу Вильштеттера



Реактивы

Платинохлористоводородная кислота

($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 5 г

Формалин 40%-ный 15 мл

Едкое кали 50%-ный водный раствор . . . 28 мл (40 г)

В коническую колбу, содержащую 5 г платинохлористоводородной кислоты, растворенной в 10 мл воды, добавляют 2—3 капли соляной кислоты и 15 мл 40%-ного раствора формалина.

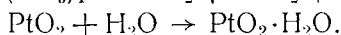
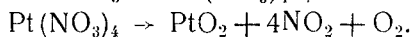
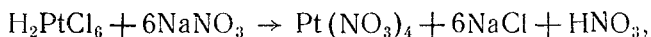
Полученную смесь охлаждают до -10° (лёд с солью) и, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5° , осторожно по каплям добавляют к ней 28 мл 50%-ного раствора едкого кали. Смесь нагревают при перемешивании в течение 30 минут при температуре $55-60^{\circ}$. Выпавшую в осадок платиновую чернь промывают декантацией до исчезновения ионов Cl^- и OH^- , быстро отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают между листами фильтровальной бумаги и помещают в вакуум-эксикатор. Через 2—3 дня эксикатор наполняют углекислым газом, в атмосфере которого катализатор хранят до момента использования. Выход платиновой черни около 1,8 г. Аналогичным способом получают и палладиевую чернь.

Перед употреблением катализатор необходимо активировать воздухом или кислородом путем встряхивания его в среде растворителя (этилового спирта, этилацетата и др.).

Следует помнить, что платиновую и палладиевую чернь нельзя приводить в контакт с такими взрывоопасными смесями как воздух — метанол, воздух — бензол или воздух — водород.

Возможен взрыв!

2. Получение двуокиси платины по способу Адамса



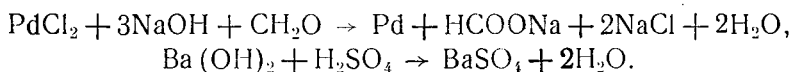
Реактивы

Платинохлористоводородная кислота ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 3,5 г
Азотнокислый натрий 35 г

В фарфоровом тигле (можно в стакане из стекла пирекс) растворяют 3,5 г платинохлористоводородной кислоты в 10 мл воды и к раствору прибавляют 35 г кристаллического азотнокислого натрия. Смесь осторожно нагревают горелкой и, перемешивая стеклянной палочкой, выпаривают досуха. После этого температуру постепенно повышают до $350-370^{\circ}$. Масса расплавляется, выделяются бурые пары окислов азота (*тяга!*) и образуется коричневая окись платины. При возможном вспенивании массы перемешивание необходимо усилить, не прекращая нагревания тигля. Если при вспенивании удалить горелку из под тигля, верхняя часть массы затвердевает и при последующем нагревании может быть выброшена из тигля. После того, как через 15—20 минут выделение газа значительно уменьшится и еще через 15—20 минут совсем прекратится, нагревание тигля следует продолжить еще в течение 30 минут до полного расплавления реакционной массы. Температура при этом достигает $500-550^{\circ}$. Такая температура наиболее пригодна для получения катализатора максимальной активности. По окончании расплавления массу дают остыть, а затем обрабатывают

ее 50 мл воды. Получившийся быстро оседающий на дно тигля коричневый осадок окиси платины после трехкратной декантации в тигле переносят на воронку, отмывают на фильтре до полного удаления азотнокислых солей (проба с дифениламином), отсасывают и сушат в эксикаторе до постоянного веса. Полученную окись платины (1,5—1,65 г), представляющую собой тяжелый зернистый коричневый порошок, используют в качестве исходного материала для получения платиновой черни в виде тонкой суспензии. Для этого окись платины, находящуюся в растворителе, применяемом для гидрирования (этиловый спирт, этилацетат, ледяная уксусная кислота), восстанавливают водородом путем встряхивания в «утке» при комнатной температуре.

3. Получение палладиевого катализатора на сульфате бария, содержащего 5% Pd



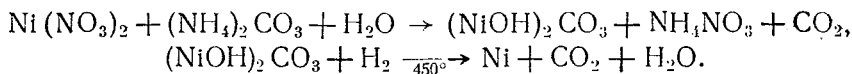
Реактивы

Палладий хлористый ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	10,0 г
Гидрат окиси бария ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	126 г
Серная кислота 6 н.	130 мл
Соляная кислота конц.	20 мл
Формалин 40%-ный	8 мл
Едкий натр 30%-ный водный раствор	25 мл

10 г хлористого палладия вносят в смесь 20 мл конц. соляной кислоты и 50 мл воды. Отдельно в 4-литровой колбе, содержащей 1200 мл горячей воды (температура 80°), растворяют 126 г гидрата окиси бария и при хорошем перемешивании быстро, чтобы получить осадок сернокислого бария в мелкодисперсном состоянии, приливают 120 мл 6 н. серной кислоты, а затем еще некоторое количество ее до кислой реакции (по индикаторной бумажке). К получившейся горячей суспензии сернокислого бария приливают при перемешивании заранее приготовленный раствор хлористого палладия, 8 мл 40%-ного раствора формалина и некоторое количество 30%-ного раствора едкого натра до щелочной реакции. Осадившийся на сульфате бария палладий продолжают перемешивать еще 5 минут, отстаивают, тщательно промывают вначале декантацией (8—10 раз), а затем на воронке Бюхнера (до 5 раз порциями воды по 250 мл). Далее высушивают полученный катализатор в сушильном шкафу при температуре 80° и сохраняют в герметически закрытой склянке. Выход катализатора 95—98 г.

Для приготовления палладиевого катализатора вместо сульфата бария можно использовать карбонат бария, получив последний из гидрата окиси бария (152 г) и соответствующего количества соды.

4. Получение никелевого катализатора на кизельгуре, содержащего 20% никеля



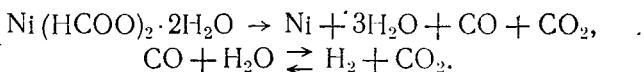
Реактивы

Никель азотнокислый ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	116 г
Аммоний углекислый	70 г
Кизельгур чистый	100 г
Водород из баллона	

100 г продажного кизельгура, не содержащего окислов железа, растирают в фарфоровой чашке или в ступке в течение 30—40 минут с раствором азотнокислого никеля (116 г соли в 160 мл воды) до получения однородной текучей массы. Последнюю медленно при перемешивании приливают к раствору карбоната аммония (70 г в 400 мл воды). Осадок основного углекислого никеля на кизельгуре фильтруют на воронке Бюхнера, дважды промывают водой порциями по 200 мл, отжимают и сушат в сушильном шкафу при температуре 110° в течение 5—6 часов. Полученный в виде светлозеленых кусочков катализатор хранят в закрытой стеклянной банке. Выход его около 140 г.

При использовании катализатора каждую порцию его восстанавливают водородом в термостойкой трубке при температуре 450° в течение двух часов, охлаждают и под током водорода (во избежание окисления) переносят в реакционный аппарат, предварительно заполненный углекислотой.

5. Получение никелевого катализатора разложением формиата никеля (катализатор Сабатье)



Реактивы

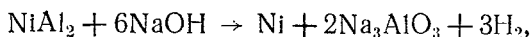
Никель формиат ($\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	63 г
-----------------------------------------------------------------------------------	------

Высокодиспергированный металлический никель получают разложением его формиата при нагревании до 240—250° в слезка наклонно вставленной в электропечь стеклянной трубке, имеющей над слоем формиата небольшой просвет для прохода выделяющихся при реакции газов (CO_2 , CO , H_2 и водяных паров).

В трубку, содержащую 63 г формиата никеля, из баллона через редуктор подают небольшой ток углекислого газа и, постепенно повышая температуру до 240—250°, ведут разложение формиата, которое начинается при 200° и заканчивается через

60—80 минут. Полученный катализатор после остывания в токе углекислоты осторожно переносят в автоклав для гидрирования. Хранить его можно в заполненной углекислотой склянке с хорошо притертой пробкой. Выход катализатора 20 г.

6. Получение скелетного никелевого катализатора марки W-6



Реактивы

Никель-алюминиевый сплав Реней	125 г
Едкий натр (х. ч.)	160 г
Спирт этиловый, ректификат	550 мл

В двухлитровую коническую колбу, снабженную термометром и мешалкой из нержавеющей стали, помещают 600 мл дистиллированной воды и 160 г химически чистого едкого натра. Раствор быстро перемешивают и охлаждают до 50° в ледяной бане. Затем в течение 25—30 минут маленькими порциями прибавляют к нему 125 г измельченного в порошок и просеянного через сито (35—40 отверстий на 1 см) никель-алюминиевого сплава. Регулируя скорость прибавления сплава к раствору едкого натра и добавляя лед в охлаждающую баню, поддерживают температуру 50±2°. После окончания этой операции полученный в виде суспензии катализатор перемешивают и выдерживают при указанной температуре еще 50 минут. Затем промывают декантацией тремя порциями воды по 1 л и переносят в прибор для промывания (рис. 24), представляющий собой стеклянную пробирку (1) диаметром около 5 см и высотой 40 см с боковым отводом. Пробирку закрывают резиновой пробкой (4), прочно закрепляют ее зажимом или проволокой и снабжают мешалкой (2) из нержавеющей стали с газонепроницаемой муфтой (3). Для создания герметичности два конуса мешалки (верхний и нижний) пригоняют к муфте, смазывая их одной-двумя каплями вязкого масла. Пробирку соединяют с двумя склянками (5) емкостью по 5 л (одна для приема, а другая для подачи воды) и манометром (6). Все детали прибора соединяют толстостенными резиновыми трубками и закрепляют проволокой, чтобы собранный прибор мог выдержать давление до 0,5 ат.

После перенесения катализатора из колбы в пробирку ее тщательно герметизируют и склянку (5) заполняют дистиллированной водой. Через трубку для ввода газа подают водород и одновременно через кран выпускают воду из сливной склянки. Затем кран закрывают, а водород подают до тех пор, пока давление в пробирке и промывных склянках не будет примерно на 0,5 ат выше атмосферного. После этого пускают в ход мешалку с такой скоростью, чтобы катализатор находился во взвешенном состоянии на высоте 20 см. Воду подают через

суспендированный катализатор со скоростью около 250 мл/мин. Когда напорная склянка станет почти пустой, а сливная полной, одновременно открывают сливной и впускной краны и регулируют ток воды таким образом, чтобы опорожнение и заполнение склянок происходило одновременно, а давление в системе оставалось постоянным. Когда через катализатор будет пропущено около 15 л воды, мешалку останавливают, ток воды прекращают, давление спускают и прибор разбирают. Воду сли-

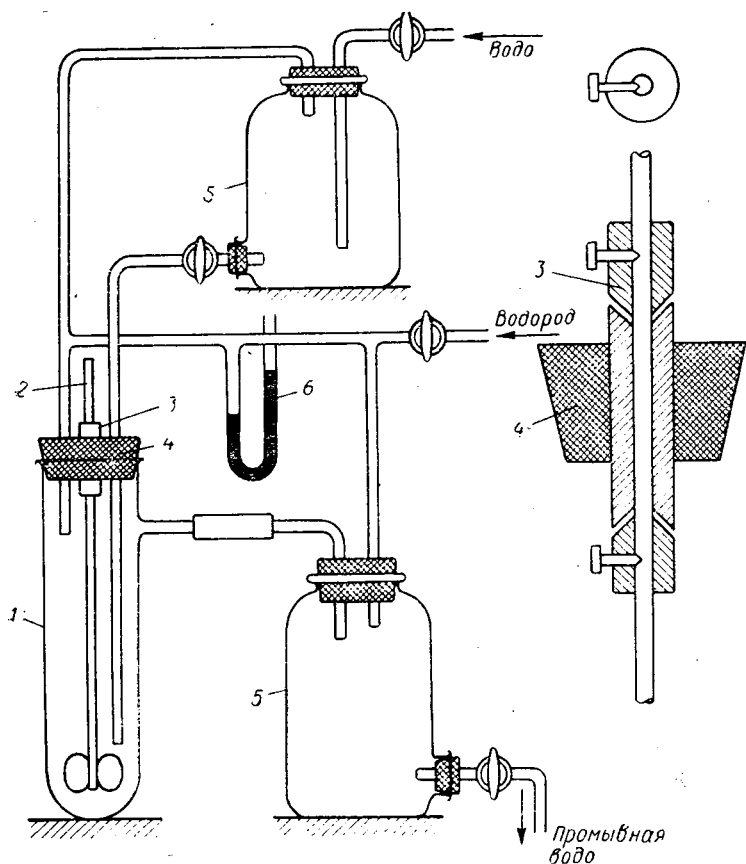


Рис. 24. Прибор для промывания скелетных катализаторов.

вают, и осадок переносят в сосуд для центрифугирования емкостью 250 мл с налитым в нем 95% спиртом (150 мл). Катализатор трижды промывают спиртом порциями по 150 мл при перемешивании, причем после каждого прибавления спирта смесь центрифугируют.

Для получения катализатора максимальной активности все операции следует проводить с максимальной быстротой: от на-

чала выщелачивания сплава до завершения процесса получения катализатора должно пройти не более трех часов.

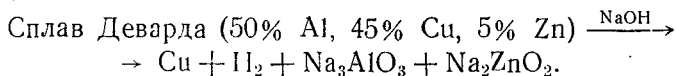
Полученный описанным способом катализатор содержит приблизительно 62 г никеля и 7—8 г алюминия. Объем его составляет около 75—80 мл. В сухом виде на воздухе катализатор чрезвычайно пирофорен: его следует хранить в закрытом заполненном этиловым спиртом сосуде и в холодильнике.

Если промывание вести в отсутствии водорода, получается катализатор несколько меньшей активности. Приготовление его без стадии интенсивной водной промывки приводит к получению катализатора типа W-7.

Никелевые катализаторы марки W-6 и W-7 сохраняют свою активность в течение одного-двух месяцев.

При употреблении катализатор рекомендуется отмерять с помощью чайной ложки, не освобождая его от спирта. Полная чайная ложка содержит примерно 6 г никеля.

7. Получение медного скелетного катализатора



Реактивы

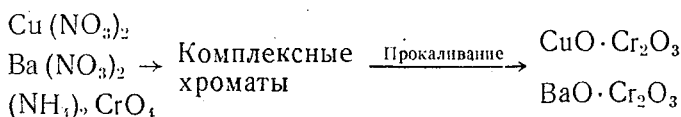
Сплав Декарда размельченный	60 г
Едкий натр х. ч.	120 г
Этиловый спирт, ректификат	500 мл
Ацетон х. ч.	600 мл

В литровый высокий стакан, снабженный мешалкой с двигателем, конструкция которого исключает возможность воспламенения водорода, помещают раствор 120 г едкого натра в 280 мл дистиллированной воды. Охлаждают его до 40—45° в ледяной бане и небольшими порциями при перемешивании прибавляют 60 г размельченного в фарфоровой ступке и просеянного через сито (35—50 отверстий на 1 см) сплава Декарда, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 50°. По окончании добавления сплава и замедления выделения водорода содержимое стакана, перемешивая, нагревают при 50° в течение 50—55 минут, затем охлаждают, дают осесть выпавшей в осадок меди и большую часть раствора декантируют. Полученный медный катализатор переносят в пробирку высотой не менее 60 см и диаметром 5 см для промывки водой. Вода из напорной бутылки, расположенной выше пробирки, подается ко дну ее и проходит через слой катализатора с такой скоростью, чтобы образовавшееся при токе воды некоторое количество взвеси металлической меди поднялось на высоту не выше 40—45 см. Отработанная вода выводится из пробирки через боковой отвод и поступает в промежуточную склянку для отстаивания уносимой ею взвеси катализатора. Промывка ведется до ней-

тральной реакции промывных вод (проба на фенолфталеин). Затем катализатор два раза промывают этиловым спиртом (по 150 мл) и три раза сухим ацетоном (по 150 мл). Хранят промытый катализатор в плотно закупоренной склянке, заполненной сухим ацетоном. По внешнему виду он представляет собой очень мелкий порошок темнокрасного цвета с фиолетовым оттенком. Выход катализатора 25—28 г.

Особые меры предосторожности при работе со скелетными катализаторами необходимы из-за их пирофорности. В сухом состоянии на воздухе скелетные катализаторы пирофорны, сильно раскаляются и способны зажечь окружающие предметы. Учитывая это свойство, их следует хранить под слоем жидкости (вода, спирт, жидкие углеводороды и др.) и при загрузке в реакционный сосуд вводить во влажном состоянии. Скелетные катализаторы, приготовленные описанными выше способами, особенно активны в процессах гидрирования при низких давлениях и температурах не выше 100°. При более высоких температурах и давлениях количество катализатора не должно превышать 5% от количества акцептора водорода. Несоблюдение указанных условий иногда может привести к весьма бурному протеканию реакции и к резкому увеличению давления. Не следует пользоваться скелетным никелем в растворе с диоксидом при температуре выше 175°, так как в этом случае реакция может сопровождаться взрывом.

8. Получение медно-хромового катализатора Адкинса



Реактивы

Медь азотнокислая ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)	218 г
Барий азотнокислый ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)	26 г
Аммоний двуххромокислый ($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	126 г
Аммиак водный 25—27%-ный	150 мл
Уксусная кислота 10%-ный раствор	3,6 л

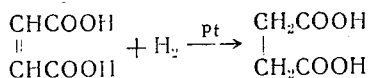
Для получения катализатора готовят два раствора. В большой колбе емкостью 3—4 литра вначале при нагревании до 70° растворяют 26 г нитрата бария в 800 мл воды и после растворения добавляют 218 г нитрата меди, перемешивая до полного его растворения. Во второй колбе готовят раствор хромата аммония из 126 г бихромата аммония и 600 мл воды с добавкой 150 мл 27% водного раствора аммиака. Второй раствор медленно, тонкой струей, прибавляют к нагретому первому раствору нитратов, осторожно взбалтывая большую колбу. В ней выпадает красновато-коричневый осадок смешанных хроматов

меди, бария и аммония, который отсасывают и отжимают на воронке Бюхнера, а затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 100° в течение 10—12 часов. Сухой осадок переносят в две фарфоровые чашки диаметром 10—12 см, покрывают их часовыми стеклами и осторожно, чтобы содержимое не выбросило выделяющимися газами, нагревают в муфельной печи в течение часа при температуре 350—450°. После окончания разложения солей и охлаждения около 160 г катализатора, получившегося в виде синеваточерной массы, переносят в ступку и растирают в порошок. Для активизации порошок трехкратно (каждый по 1200 мл) обрабатывают 10%-ным раствором уксусной кислоты, растворяющим избыточную окись меди. Декантируют и промывают осадок четырьмя порциями воды, не менее чем по 1200 мл каждая. Указанные операции следует проводить непрерывно друг за другом, так как катализатор при стоянии имеет тенденцию образовывать коллоидные растворы. Сырой катализатор после промывки отфильтровывают и отжимают на воронке Бюхнера, высушивают в сушильном шкафу при температуре 110° в течение 10 часов и вновь растирают в порошок. В итоге получается 130—140 г тонкого черного порошка, устойчивого по отношению к воздуху и сырости.

Для гидрирования кислородсодержащих непредельных соединений вместо описанного выше меднохромового катализатора рекомендуется использовать обладающий большей избирательной способностью к этим реакциям цинкхромистый катализатор, методика приготовления которого аналогична описанной выше.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

1. Получение янтарной кислоты (гидрирование малеиновой кислоты)



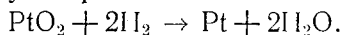
Реактивы

Малеиновая кислота	1,0 г
Этиловый спирт, ректификат	35 мл
Катализатор — окись платины	0,2 г
Водород электролитический (из газометра) . . .	3—5 л

Установка для проведения гидрирования изображена на рис. 12. «Утка» (2) закрепляется на машине для встряхивания и приводится в движение путем плавного поворота рукоятки автотрансформатора (1) до выходного напряжения 175—180 в, что соответствует приблизительно 500 качаниям в минуту. Подача водорода в «утку» осуществляется с помощью двух газовых бюреток емкостью 150 мл (5), снабженных четырехходовым

краном (6), который позволяет заполнять одну из бюреток водородом из газометра (7) при одновременном расходовании водорода из другой. В положении I крана (6) в правую бюретку поступает водород из газометра, а из левой подается в «утку». При повороте крана (6) на 180° (положение II) левая бюретка наполняется, а правая служит для подачи водорода. В «утку» водород из бюретки поступает при осторожном поднятии уравнильной трубок (4). Измерение объема водорода в бюретках необходимо производить при совпадении уровней запирающей жидкости в бюретке и уравнивающей трубке при перекрытом кране (6).

В «утку», содержащую 5 мл этилового спирта, вносят через воронку 0,2 г катализатора (окись платины)* и смывают его 5 мл спирта. Через систему продувают около 600 мл водорода для полного вытеснения воздуха, закрывают «утку» пробкой и проверяют герметичность прибора. Установка считается герметичной, если в течение 5 минут в промывной склянке (3) не появляются пузырьки водорода при открытом кране (6) и поднятой уравнильной трубке (4). Отмечают уровень водорода в бюретках и время, включают аппарат для встряхивания и в течение 5—10 минут пропускают водород (25—30 мл) для восстановления катализатора. При этом бурая окись платины переходит в платиновую чернь:



Пока восстанавливается катализатор в колбочку емкостью 50 мл с притертой пробкой берут навеску малеиновой кислоты (около 1 г с точностью до 0,01 г) и растворяют ее в 20 мл этилового спирта.

После восстановления катализатора останавливают машину для встряхивания и переносят в «утку» раствор малеиновой кислоты, смывая стенки колбочки 5 мл этилового спирта. Не встряхивая «утку», снова вытесняют воздух из системы и закрывают «утку» под давлением водорода. Точно отмечают уровень водорода в бюретках, замечают время и, включив машину для встряхивания, начинают восстановление. Замеряют объем поглощенного водорода через каждые 5 минут после начала гидрирования. Запись в журнале ведут по форме:

Время	Уровень жидкости в бюретке	Объем водорода, поглощенного за 5 минут	Общий объем поглощенного водо- рода
-------	-------------------------------	-----------------------------------------------	-------------------------------------------

Восстановление заканчивается через 15—20 минут, поглощение водорода в конце гидрирования не превышает 1 мл/мин. Останавливают машину для встряхивания, открывают кран «утки», снимают ее и отфильтровывают катализатор. (Отработанный катализатор сдается лаборанту.) Фильтрат упаривают до объ-

* О приготовлении катализатора см. с. 118.

ема 1 мл. Если растворитель выпарить полностью, то полученные кристаллы имеют более низкую температуру плавления.

Выпавшие кристаллы отсасывают на фильтре Шотта № 1, промывают 5 мл этилового спирта и хорошо высушивают в вакуумном эксикаторе. Определяют температуру плавления полученной янтарной кислоты. Подсчитывают расход водорода, зная температуру, давление и влажность:

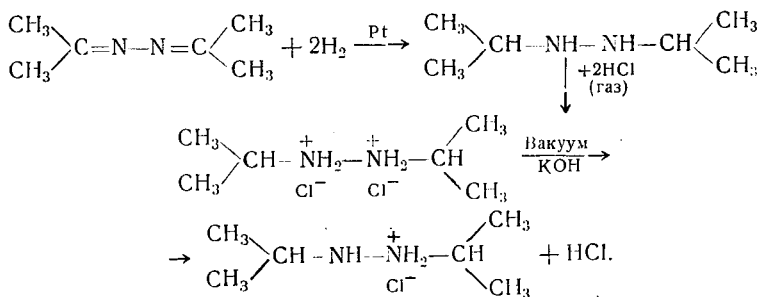
$$V_0 = \frac{V(p-e) \cdot 273}{760(273+t)},$$

где V_0 — приведенный объем; V — измеренный объем водорода; t — комнатная температура, при которой проводится опыт; p — барометрическое давление; e — упругость водяных паров при температуре комнаты определяется по справочным данным, помещенным ниже:

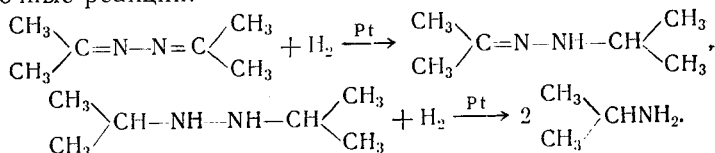
$t^{\circ}\text{C}$	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
e , мм. рт. ст.	12,0	12,8	13,6	14,5	15,5	16,5	17,5	18,7	19,8	21,1

О полноте процесса гидрирования судят, сопоставляя полученное значение объема водорода с теоретически вычисленным количеством для взятой навески малеиновой кислоты. Выход янтарной кислоты с т. пл. 185° 0,8—0,9 г, что составляет 80—85% теоретического.

2. Получение гидрохлорида симм.-диизопропилгидразина (гидрирование диметилкетазина)



Побочные реакции:



Реактивы

Диметилкетазин	5,6 г
Водород электролитический	3 л
Уксусная кислота ледяная	30 мл
Платиновая чернь (по Вильштеттеру)	0,4 г
Соляная кислота концентрированная	100 мл

В «утку» для гидрирования (см. рис. 12 и объяснение в тексте предыдущей работы) вливают 5 мл ледяной уксусной кислоты и вносят 0,4 г платиновой черни,* приготовленной восстановлением хлорплатината формальдегидом по Вильштеттеру (стр. 117).

Навеску 5,6 г (0,05 моля) свежеперегнанного диметилкетазина** смывают в «утку» 25 мл ледяной уксусной кислоты. Продувают установку для гидрирования 0,4—0,6 л водорода, закрывают «утку», включают машину для встряхивания и одновременно начинают отсчет времени и объема идущего на гидрирование водорода. По мере расхода водорода поднимают с помощью специального механизма уравнительную трубку и отсчет объема производят в момент совпадения уровней в бюретке и уравнительной трубке. Измерение объема, идущего на гидрирование водорода, проводят через каждые 10 минут. Во время работы с одной из бюреток вторую заполняют электролитическим водородом из газометра.

Когда скорость гидрирования уменьшается до 1 мл/мин, прекращают подачу водорода и останавливают машину для встряхивания. На гидрирование 0,05 г моля кетазина уходит обычно 4 часа (с очень активным катализатором — меньше). Содержимое «утки» фильтруют через бумажный фильтр в стакан на 150 мл. Отфильтрованный катализатор промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции и оставляют в эксикаторе. Он может быть повторно использован. Через фильтр пропускают ток хлористого водорода, полученного нагреванием концентрированной соляной кислоты. Хлористый водород пропускают до прекращения образования осадка соли. Выпавшие кристаллы дигидрохлорида отсасывают на стеклянном фильтре (№ 1 или № 2), переносят шпателем в тарированный стаканчик, взвешивают и помещают в вакуум-эксикатор со щелочью. Через ночь соль взвешивают и еще через сутки опять взвешивают. По достижении постоянного веса определяют температуру плавления полученных кристаллов.

Выход солянокислого симм.-дизопропилгидразина с т.пл. 188—189° составляет 5—6 г (70—80% теоретического). Литературные данные: т. пл. 195°.

* Катализатор хранится в эксикаторе в атмосфере углекислоты. Навеску следует брать быстро, так как на воздухе катализатор разогревается и теряет активность.

** Для получения диметилкетазина 1 г-моль сернокислого гидразина $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (130,1 г) смешивают с 250 мл воды и постепенно вливают при взбалтывании 105 мл 50%-ного раствора едкого натра. Затем к слегка охлажденному раствору при взбалтывании прикапывают 2 г-моля (116,2 г) ацетона. Оставляют смесь на ночь, после чего отделяют всплывший слой кетазина и добавляют 50 г твердой щелочи. Отслоившийся кетазин сушат твердой щелочью (в течение суток) и перегоняют с дефлегматором. Т. кип. 131—133°; d_D^{20} 0,8389; n_D^{20} 1,4532; выход 55—60% теоретического. Долго стоявший препарат перед гидрированием следует перегнать в вакууме водоструйного насоса (т. кип. 38° при 16 мм рт. ст.).

При оформлении работы вычертите график зависимости объема поглощенного водорода от времени гидрирования (объем водорода приведите к нормальным условиям, учитывая температуру помещения, атмосферное давление и упругость паров воды). Сопоставьте расход водорода с теоретическим и объясните расхождение.

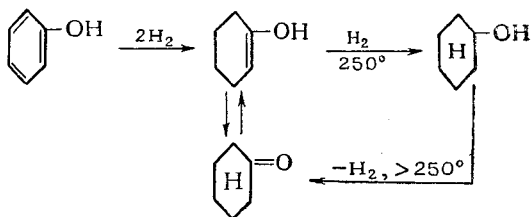
3. Получение гидрохлорида симм.-ди-втор.-бутилгидразина (гидрирование метилэтилкетазина)

Гидрируют 7 г (0,05 моля) метилэтилкетазина совершенно также, как описано выше для диметилкетазина.

Выход солянокислой соли составляет 70—80%. Температура плавления 146° (с разложением).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

1. Получение циклогексанола из фенола



Реактивы

Перегнанный фенол 200 г

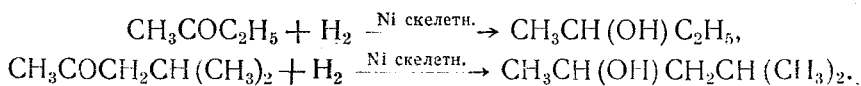
Катализатор — восстановленный никель по Сабатье 20 г

Водород, электролитический из баллона

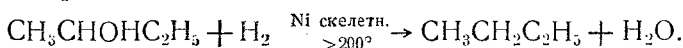
В автоклав емкостью 0,5 л, снабженный якорной мешалкой, последовательно загружают 200 г фенола, пропускают углекислый газ для удаления воздуха и затем всыпают 20 г никелевого катализатора, приготовленного по методике, описанной на стр. 120. В защитной кабине автоклав собирают, проверяют на герметичность с помощью давления азота (100—120 ат), промывают 2—3 раза водородом и наполняют им до давления 140—150 ат. На загруженный и готовый для ведения процесса автоклав надевают трубчатую печь, вставляют в карман автоклава термopару и включают обогрев. При достижении температуры 100° включают мешалку и повышают обогрев до 240—250°. По мере расходования водорода на проходящую в автоклаве реакцию гидрирования (давление в автоклаве быстро снижается до 100 ат) следует подавать водород в автоклав из запасной емкости, поддерживая давление на уровне 150—160 ат. По прекращению падения давлений устанавливается конец реакции. Процесс продолжается 4—5 часов. По окончании обогрева выключают, снимают печь с автоклава, охлаждают его до комнат-

ной температуры, выпускают остаточное давление водорода и разгружают автоклав. Катализатор отделяют от продуктов реакции фильтрованием, а их подвергают фракционированной разгонке. Фракция циклогексанола собирается при температуре 160—164° и выход его составляет 160—165 г (80—85% от теоретического). Литературные данные: т. пл. 24°; т. кип. 161°; d_4^{20} 0,9624; n_D^{25} 1,4650.

2. Получение втор.-бутилового спирта из метилэтилкетона и метилизобутилкарбинола из метилизобутилкетона



Побочная реакция:



Реактивы

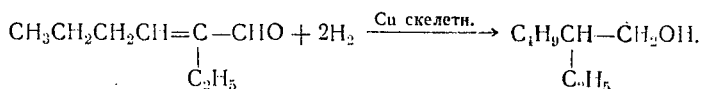
Метилэтилкетон или метилизобутилкетон	200 г
Катализатор — скелетный никель	5 г
Водород электролитический из баллона	

В автоклав с магнитной мешалкой емкостью 0,2 л загружают 125 мл высушенного и перегнанного кетона и 5—6 г (примерно одна чайная ложка) скелетного никелевого катализатора, приготовленного по методике, описанной на стр. 121. Предварительно катализатор из склянки, где он хранится под слоем спирта, с помощью чайной ложки переносят в небольшой стаканчик и отмывают от спирта небольшими порциями гидрируемого вещества. Загрузив автоклав, проверяют его на герметичность азотом (давление 110—120 ат), затем промывают и заполняют водородом. По достижении давления 100—110 ат автоклав помещают в трубчатую печь для нагревания. При 80—85° включается магнитная мешалка, температура поднимается далее до 120—130° и поддерживается постоянной в течение всего процесса. С началом реакции гидрирования давление водорода в автоклаве быстро падает, но принудительно поддерживается на заданном уровне (110—120 ат) подачей водорода из баллона или специальной запасной емкости. Процесс гидрирования заканчивается за 15—30 минут. Полученный продукт после остывания автоклава выгружается и разгоняется на колонке.

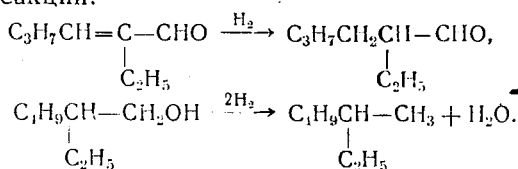
Выход втор.-бутилового спирта (бутанола-2) с т. кип. 98—100° 90—95 г, что составляет 90—95% теоретического. Литературные данные: т. кип. 99,5°, n_D^{25} 1,3949.

Выход метилизобутилкарбинола (4-метилпентанола-2) с т. кип. 129—132° 80—85 г, что составляет 85—90% теоретического. Литературные данные: т. кип. 131,8°, n_D^{20} 1,4108.

3. Получение 2-этилгексанола-1 гидрированием 2-этилгексен-2-аля



Побочные реакции:



Реактивы

2-Этилгексен-2-аль*	100 г
Катализатор — скелетная медь	10—12 г
Водород технический под давлением	250 ат**

В автоклав емкостью 0,2 л с магнитной мешалкой загружают 125 мл свежеперегнанного 2-этилгексен-2-аля и 10—12 г (2 чайные ложки) отмытого от ацетона медного скелетного катализатора, полученного по методике, описанной на стр. 123. Автоклав собирают, проверяют на герметичность и создают исходное давление водорода 120—130 ат. Реакция проводится с включенной мешалкой при температуре 180—190°, давление при этом возрастает до 200 ат и поддерживается во время опыта на этом уровне. Продолжительность гидрирования 40—60 минут. Двойная связь, сопряженная с карбонильной группой, гидрируется полностью, а альдегидная группа в этих условиях восстанавливается на 90—95%. Конец гидрирования устанавливают по прекращению поглощения водорода. Продукт гидрирования выгружают из охлажденного автоклава и подвергают разгонке на колонке. Отбирают фракцию с т. кип. 160—170°, соответствующую предельному альдегиду — 2-этилгексанолю (т. кип. 163—165°; n_D^{20} 1,4150), и основную фракцию с т. кип. 180—186°, соответствующую 2-этилгексанолу-1, (т. кип. 183,5°;

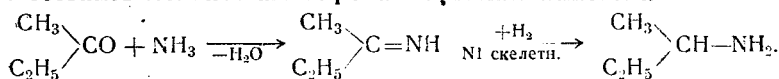
* 2-Этилгексен-2-аль может быть получен с хорошим выходом конденсацией н.-масляного альдегида при 45—50° в присутствии 15%-ного водного раствора едкого натра (5 мл на 10 г альдегида). Реакция ведется в колбе при непрерывном перемешивании в течение 4—6 часов. Для повышения выхода альдегида необходимо после 2-часового перемешивания удалить часть водного слоя и добавить соответственное количество свежего раствора щелочи. По окончании перемешивания отслоившийся нижний водный слой отделяется, верхний нейтрализуется в делительной воронке 5%-ным раствором серной кислоты, отмывается водой до нейтральной реакции, сушится над сернокислым марганцем и перегоняется при атмосферном давлении в токе углекислоты. Полученная фракция с т. кип. 167—175° обрабатывается 7%-ным раствором поташа, промывается водой и вновь перегоняется. Собирается фракция с т. кип. 172—173°, соответствующая 2-этилгексен-2-алю, с выходом 80% теоретического. Литературные данные: т. кип. 173°, n_D^{20} 1,4518, d_4^{20} 0,859.

** Водород подается из специальной запасной емкости под давлением 300 ат.

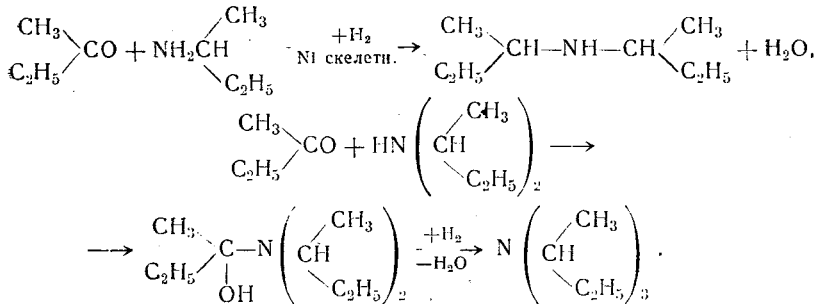
n_D^{20} 1,4328). Выход первичного спирта 70 г, что составляет 67—70% в расчете на взятый исходный непредельный альдегид.

2-Этилгексаналь может быть получен в качестве основного продукта, если процесс гидрирования вести осторожно с расчетным количеством водорода. Этого можно достигнуть и при использовании никель-скелетного катализатора, ведя процесс при 40° и 60 ат с использованием расчетного количества водорода. Выход 2-этилгексанала 60 г, что составляет 60—65%.

4. Восстановительное аминирование метилэтилкетона



Побочные реакции:



Реактивы

Метилэтилкетон	90 мл
Жидкий аммиак	20—30 г
Никелевый скелетный катализатор	6 г
Водород электролитический под давлением	250 ат

В особый автоклав* емкостью 0,2 л с магнитной мешалкой загружается 75 мл метилэтилкетона (т. кип. 78—80°; n_D^{20} 1,378) и 6 г (1 чайная ложка) никелевого скелетного катализатора (стр. 121), который должен предварительно быть отмыт от спирта тремя небольшими порциями метилэтилкетона. После сборки автоклава в защитной кабине и проверки его на герметичность давлением водорода в 100—150 ат к вентилю автоклава присоединяется небольшой баллончик (емкостью 1—2 л) с жидким аммиаком, из которого в автоклав подается 20—30 г аммиака. Количество аммиака определяется взвешиванием баллончика до и после подачи. Для обеспечения максимального выхода первичного амина жидкий аммиак берется в избытке не менее 150% по отношению к кетону. Затем создается давление водорода 100—110 ат и включается электрообогрев. При достижении температуры 110—120° включается мешалка и давление в автоклаве повышается до 200 ат. Восстановительное аминирование метилэтилкетона проводится при 120—130° и 200 ат в течение 1,5—2 часов. Полученный продукт после осты-

* Специально оборудованный для проведения реакции с аммиаком, т. е. имеющий обтюраты и детали ротора из алюминия (вместо меди).

вания автоклава выгружают, отделяют от катализатора фильтрованием, сушат кусочками твердой щелочи (KOH) и разгоняют на колонке. Отбирают фракции: с т. кип. 63—70° (первичный амин) и т. кип. 130—138° (вторичный амин). Выход втор.-бутиламина достигает 50 г (80% теоретического).

Литературные данные: втор.-бутиламин т. кип. 66°; n_D^{20} 1,3940; d_4^{20} 0,724; ди-втор.-бутиламин т. кип. 132°; n_D^{20} 1,4043; d_4^{20} 0,783.

ЛИТЕРАТУРА

Общие руководства

Долгов Б. Н. Катализ в органической химии. Л., Госхимиздат, 1959, с. 21—174, 338—438.

Опшондек Б., Бартошевич Р., Мечниковска-Столярчик В. Методы восстановления органических соединений. Пер. с польск. М., ИЛ, 1960, с. 293—368.

Жермен Ж. Гетерогенный катализ. Пер. с фр. М., ИЛ, 1961, с. 16—53, 82—202.

Комаревский В. И. Каталитические реакции. Пер. с англ. М., ИЛ, 1960, с. 7—133.

Богословский Б. М., Казаков З. С. Скелетные катализаторы, их свойства и применение в органической химии. М., Госхимиздат, 1957, с. 11—61, 83—87, 99—102.

Шретер Р. Восстановление в присутствии скелетных катализаторов (никеля Ренея и др.). — В кн.: Новые методы препаративной органической химии. Пер. с англ. М., ИЛ, 1950, с. 202—247.

Грундман Ч. Гидрогенизация в присутствии медно-хромовых катализаторов. — В кн.: Новые методы препаративной органической химии. Пер. с англ. М., ИЛ, 1950, с. 248—270.

Корндорф Б. А. Техника высоких давлений в химии. Л., Госхимиздат, 1952, с. 41—229, 261—281, 290—309, 373—380.

Приготовление катализаторов

Платиновый катализатор для восстановления. — В кн.: Синтезы органических препаратов. Сб. 1, Пер. с англ. М., ИЛ, 1949, с. 357.

Катализатор медно-хромовый. — В кн.: Синтезы органических препаратов. Сб. 2, Пер. с англ. М., ИЛ, 1949, с. 301.

Никель Ренея (катализатор); палладиевые катализаторы. — В кн.: Синтезы органических препаратов. Сб. 4, Пер. с англ. М., ИЛ, 1953, с. 349, 409.

Болотов Б. А., Комаров В. А., Низовкина Т. В. Практические работы по органическому катализу. Изд-во Ленингр. ун-та, 1959, с. 89—93, 161—165, 169—178.

Каталитическое гидрирование при атмосферном давлении

Черонис Н. Микро- и полумикрометоды органической химии. Пер. с англ. М., ИЛ, 1960, 521 с.

Общий практикум по органической химии. Пер. с нем., М., «Мир», 1965, с. 268—277, 415—428.

Тайпале К. А. Каталитическое гидрирование азинов. — Журн. рус. хим. о-ва, 1922, т. 54, с. 638—642.

Тайпале К. А., Усачев П. В. Гидрирование кетазиннов, определение сродством к метильной и этильной групп. — Журн. рус. хим. о-ва, 1930, т. 62, вып. 6, с. 1241—1248.

Реакции гидрирования под давлением

Болотов Б. А., Комаров В. А., Низовкина Т. В. Практические работы по органическому катализу. Изд-во Ленингр. ун-та, 1959, с. 160—162, 176—178.

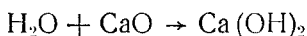
Комаревский В. К. Каталитические реакции. Пер. с англ. М., ИЛ, 1960, с. 119—120.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

ПОЛУЧЕНИЕ АБСОЛЮТНОГО ЭТИЛОВОГО СПИРТА

1. Этиловый спирт 99—99,5 %-ной концентрации



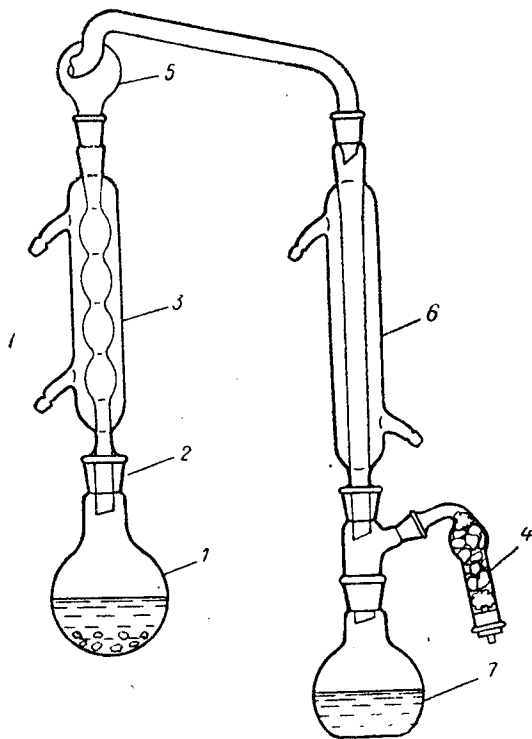
Реактивы

Этиловый спирт, гидролизный	300 мл
Оксид кальция (свежепрокаленная)	100—125 г

Установку собирают, как показано на рис. 25. 300 мл спирта, крепость которого определяют в процессе работы, наливают в круглодонную колбу (1) на 500 мл, снабженную обратным шариковым холодильником (3), защищенным хлоркальциевой трубкой (4), через воронку для сухих веществ всыпают 100—125 г свежепрокаленной окиси кальция, чтобы она не попала на шлиф (2), соединяющий колбу с холодильником, смазывают этот шлиф вазелином во избежание попадания в колбу конденсирующихся на поверхности холодильника водяных паров. Содержимое колбы кипятят 6—8 часов на водяной бане. Для получения хороших результатов необходимо следить, чтобы спирт кипел достаточно сильно и осадок не слеживался на дне. Пока производится кипячение, определяют крепость исходного спирта (см. ниже) и подсчитывают, какой избыток окиси кальция был взят для абсолютирования.

На следующий день, отсоединив ненадолго колбу (1), энергично встряхивают отстоявшийся осадок, переводя его во взвешенное состояние. Из обратного холодильника (3) выпускают воду, соединяют его (как показано на рис. 26) через брызгоуловитель (5) с нисходящим холодильником (6) и отгоняют спирт на водяной бане. При этом не следует смазывать шлифы, орошаемые дестиллатом, чтобы исключить его загрязнение. Абсолютный спирт очень гигроскопичен, поэтому приемник (7) должен быть снабжен хлоркальциевой трубкой (4), а переливание спирта и заполнение пикнометра (при определении плотности) следует производить по возможности быстро.

Первые 10—20 мл спирта собирают в отдельный приемник и отбрасывают, если спирт мутный. Сменив приемник, собирают основную фракцию около 200—250 мл. Получают ~180 г (75 %) спирта концентрации выше 99 %.



рибор
ия аб-
спирта.

Рис. 26. Установка для отгонки абсолютного спирта.



Рис. 27. Пикнометр для заполнения

Определение концентрации спирта (исходного и полученного) производится методом по его плотности * пикнометрическим (табл. 10).

Таблица 10

Плотность ($г/см^3$) водного этилового спирта различной концентрации

d_4^{20}	Вес. % спирта	d_4^{20}	Вес. % спирта	d_4^{20}	Вес. % спирта	d_4^{20}	Вес. % спирта
0,8232	88,00	0,8063	94,26	0,8018	95,84	0,7954	98,01
0,8206	89,00	0,8062	29	0,8016	91	0,7952	08
0,8180	90,00	0,8061	33	0,8014	98	0,7950	14
0,8153	91,00	0,8060	36	0,8012	96,05	0,7948	21
0,8126	92,00	0,8059	40	0,8010	12	0,7946	28
0,8098	93,00	0,8058	43	0,8008	18	0,7944	34
0,8089	32	0,8057	47	0,8006	25	0,7942	41
0,8088	36	0,8056	50	0,8004	32	0,7940	48
0,8087	40	0,8055	54	0,8002	39	0,7938	54
0,8086	43	0,8054	57	0,8000	46	0,7936	60
0,8085	47	0,8053	61	0,7998	52	0,7934	67
0,8084	50	0,8052	64	0,7996	59	0,7932	74
0,8083	54	0,8050	72	0,7994	66	0,7930	80
0,8082	58	0,8049	75	0,7992	73	0,7928	86
0,8081	61	0,8048	79	0,7990	80	0,7926	93
0,8080	65	0,8047	82	0,7988	87	0,7924	99,00
0,8079	68	0,8046	86	0,7986	94	0,7922	06
0,8078	72	0,8045	89	0,7984	97,00	0,7920	13
0,8077	77	0,8044	93	0,7982	07	0,7918	20
0,8076	79	0,8043	96	0,7980	14	0,7916	26
0,8075	83	0,8042	95,00	0,7978	21	0,7914	32
0,8074	86	0,8040	07	0,7976	28	0,7912	38
0,8073	90	0,8038	14	0,7974	34	0,7910	45
0,8072	94	0,8036	21	0,7972	41	0,7908	51
0,8070	97	0,8034	28	0,7970	48	0,7906	58
0,8070	94,01	0,8032	35	0,7968	55	0,7904	64
0,8069	04	0,8030	42	0,7966	62	0,7902	70
0,8068	08	0,8028	49	0,7964	68	0,7900	77
0,8067	11	0,8026	56	0,7962	75	0,7898	83
0,8066	15	0,8024	63	0,7960	81	0,7896	90
0,8065	18	0,8022	70	0,7958	88	0,7894	96
0,8064	22	0,8020	77	0,7956	94	0,7892	100,00

Пикнометр (рис. 27) — точный измерительный прибор и требует осторожного и аккуратного обращения. Брать его можно только за верхнюю часть шейки двумя пальцами. В нерабочее время он должен находиться в специальном футляре, а во время заполнения и опорожнения — в фарфоровом стаканчике на ватке. При высушивании продувкой воздуха пикнометр кладут на лист чистой фильтровальной бумаги. Перед взвешиванием пикнометр следует вытереть досуха чистой тряпочкой и выдержать у весов 10 минут.

* Плотность исходного спирта следует определить после сборки прибора во время кипячения спирта.

Во взвешенный пикнометр с помощью медицинского шприца на 10 мл и длинной иглы (100—200 мм) для инъекций наливают спирт до одного из нижних делений шкалы шейки.* Пикнометр укрепляют в зажиме и помещают в термостат таким образом, чтобы уровень спирта в шейке пикнометра располагался ниже уровня воды в термостате. Выдерживают пикнометр в термостате точно при 20,0° 10—15 минут (до прекращения перемещения мениска в шейке пикнометра). Отмечают число делений шкалы пикнометра до уровня спирта, оценив на глаз десятые доли деления (по нижнему краю мениска), а затем взвешивают пикнометр на аналитических весах с точностью до 0,1 мг.

Кажущийся удельный вес D_{20}^{20} (без поправки на вес вытесняемого воздуха) вычисляют по формуле

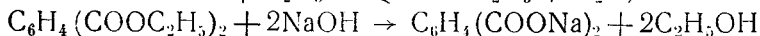
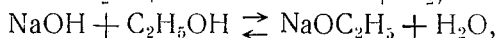
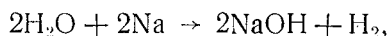
$$D_{20}^{20} = \frac{P}{P_0 + nV},$$

где P — вес спирта; P_0 — вес воды в пикнометре при 20° до нижнего деления шкалы (водное число пикнометра); n — число делений шкалы пикнометра, до которых поднялся уровень спирта; V — цена деления шкалы пикнометра в граммах воды.

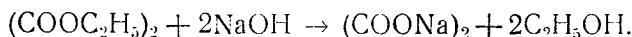
Полученное значение D_{20}^{20} пересчитывают на плотность d_4^{20} , вводя поправку по табл. 11.

По окончании определения пикнометр следует промыть ацетоном или эфиром и продуть воздухом с помощью водоструйного насоса, шприца или пипетки, используемой для наполнения пикнометра. Шприц после работы разбирают, высушивают и вновь собирают.

2. Этиловый спирт концентрации выше 99,5 %



или



Реактивы

Натрий металлический	1 г
Спирт крепости не ниже 99%	100 г
Диэтилоксалат 3,5 г или диэтилфталат	4 г

100 г (126 мл) 99—99,5%-ного спирта помещают в круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и вносят через него 1 г (полуторный избыток) мелко нарезанного металлического натрия. (Свежена-

* При отсутствии шприца можно пользоваться специальной стеклянной пипеткой на 5—10 мл с длинным, тонко оттянутым концом и небольшой резиновой грушей (рис. 27).

Поправки $\Delta \cdot 10^5$ для пересчета удельного веса D_{20}^{20} (в воздухе) в значения плотности $d_4^{20} = D_{20}^{20} - \Delta$

Поправки	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
5	0,571	0,574	0,578	0,581	0,584	0,588	0,591	0,594	0,598	0,601
6	0,606	0,609	0,612	0,616	0,619	0,623	0,626	0,629	0,633	0,636
7	0,640	0,643	0,646	0,650	0,653	0,656	0,660	0,663	0,666	0,670
8	0,673	0,677	0,680	0,683	0,687	0,690	0,694	0,697	0,700	0,704
9	0,707	0,710	0,714	0,717	0,720	0,724	0,727	0,730	0,734	0,737
10	0,740	0,744	0,747	0,750	0,754	0,757	0,761	0,764	0,767	0,771
11	0,774	0,778	0,781	0,784	0,788	0,791	0,794	0,797	0,800	0,804
12	0,808	0,811	0,814	0,818	0,821	0,825	0,828	0,831	0,835	0,838
13	0,841	0,845	0,848	0,851	0,855	0,858	0,862	0,865	0,868	0,872
14	0,875	0,878	0,882	0,885	0,889	0,892	0,895	0,899	0,902	0,905
15	0,909	0,913	0,916	0,919	0,923	0,926	0,930	0,933	0,936	0,940
16	0,942	0,946	0,949	0,953	0,956	0,959	0,963	0,966	0,969	0,973
17	0,976	0,979	0,983	0,986	0,990	0,993	0,996	1,000	1,003	1,006
18	1,010	1,013	1,016	1,020	1,023	1,026	1,030	1,033	1,037	1,040
19	1,043	1,047	1,050	1,053	1,057	1,060	1,063	1,067	1,070	1,073
20	1,077	1,080	1,084	1,087	1,090	1,095	1,097	1,100	1,103	1,106
21	1,109	1,113	1,116	1,119	1,123	1,126	1,130	1,133	1,136	1,140
22	1,143	1,146	1,150	1,153	1,157	1,160	1,163	1,167	1,170	1,173
23	1,177	1,180	1,184	1,187	1,190	1,194	1,197	1,200	1,204	1,207
24	1,211	1,214	1,217	1,221	1,224	1,228	1,231	1,234	1,238	1,241
25	1,244	1,248	1,251	1,255	1,258	1,261	1,265	1,268	1,271	1,275
26	1,278	1,282	1,285	1,288	1,292	1,295	1,298	1,302	1,305	1,308
27	1,312	1,315	1,318	1,322	1,325	1,328	1,332	1,335	1,339	1,342
28	1,345	1,349	1,352	1,355	1,359	1,362	1,365	1,369	1,372	1,376
29	1,379	1,382	1,386	1,389	1,392	1,396	1,399	1,403	1,406	1,409

Пояснения к таблице 11 для определения плотности жидкостей пикнометрическим методом

Таблица содержит поправки для расчетов по известной формуле

$$d_4^{20} = D_{20}^{20}(E_4^{20} - e) + e,$$

где d_4^{20} — плотность вещества при нормальной температуре 20° ; D_{20}^{20} — кажущийся удельный вес вещества при температуре 20° , т. е. отношение веса вещества в воздухе ($P_{\text{вещ}}^{20}$) к кажущемуся весу равного объема воды ($P_{\text{воды}}^{20}$)

при той же температуре: $D_{20}^{20} = \frac{P_{\text{вещ}}^{20}}{P_{\text{воды}}^{20}}$; E_4^{20} — плотность воды при температуре 20° , равная 0,99823; e — плотность воздуха.

В подавляющем большинстве случаев, когда достаточна точность до нескольких единиц 5-го знака после запятой и когда d лежит в пределах от 0,5 до 1,5, при определении плотности вещества можно пренебречь колебаниями плотности лабораторного воздуха, приняв значение e постоянным и равным 0,00120.

Тогда:

$$d_4^{20} = D_{20}^{20}(E_4^{20} - 0,00120) + 0,00120$$

или

$$d_4^{20} = D_{20}^{20} - \Delta,$$

$$\Delta = 0,00297 D_{20}^{20} - 0,00120.$$

В таблице даются значения Δ в единицах 5-го десятичного знака (т. е. $\Delta \cdot 10^5$) для D_{20}^{20} от 0,571 до 1,983.

Таблица построена таким образом, что освобождает от необходимости интерполяции. Для нахождения поправки надо отыскать в таблице значение D_{20}^{20} , ближайшее к измеренному. Первые цифры поправки $\Delta \cdot 10^5$ находят в крайнем левом столбце на той же строке, а последнюю цифру — вверху столбца, содержащего данное значение.

Пример: Вес вещества (в воздухе) в объеме пикнометра при $t = 20^\circ$ $P_{\text{вещ}}^{20} = 8,2806$ г. Вес воды (в воздухе) в объеме пикнометра при $t = 20^\circ$ $P_{\text{воды}}^{20} = 9,9942$ г („водное число“ пикнометра):

$$D_{20}^{20} = \frac{8,2806}{9,9942} = 0,82855.$$

В таблице отыскиваем ближайшее значение $D_{20}^{20} = 0,828$. Первые две цифры поправки $\Delta \cdot 10^5$ находятся в той же строке слева (12), а последняя — вверху столбца (6), таким образом $\Delta \cdot 10^5 = 126$.

Следовательно, $d_4^{20} = 0,82855 - 0,00126 = 0,82729$.

резанный натрий с блестящей поверхностью должен находиться в чашечке под слоем керосина. Непосредственно перед внесением в спирт каждый кусочек натрия берут пинцетом и вытирают чистой фильтровальной бумагой. Когда натрий прореагирует, добавляют 3,5 г (полумольный избыток) диэтилоксалата или 4 г диэтилфталата. Смесь кипятят на закрытом нагревателе 2 часа, а затем отгоняют спирт на колонке, защищая приемник хлоркальцевой трубкой. Первые 10 мл отбрасывают.* Собирают фракцию с т. кип. 78,3° при 760 мм рт. ст.** Получают 90—95 г спирта концентрации 99,70—99,95%. Содержание воды в нем определяют по плотности, как указано выше.

ОЧИСТКА РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

1. Циклогексан (очистка нитрованием)

Реактивы

Циклогексан (содержащий менее 1% примеси бензола)	350 мл
Азотная кислота 68%-ная (уд. вес 1,4)	20 мл
Серная кислота 98%-ная	20 мл

При использовании в качестве растворителя для УФ-спектроскопии продажных препаратов циклогексана требуется их специальная очистка от следов бензола.*** Циклогексан и бензол образуют азеотроп, содержащий 55% бензола с т. кип. 77,5°. Вследствие близости температур кипения циклогексана, бензола и азеотропа очистка циклогексана путем одной только ректификации на колонке невозможна, и поэтому необходимо проводить химическую очистку, используя большую реакционную способность бензола и возможность превращения его в производные, легко отделяемые от циклогексана. Одним из возможных путей обработки, при которой примесь бензола переводится в высококипящий нитробензол, является обработка нитрующей смесью.

Указанные количества циклогексана, азотной и серной кислоты помещают в склянку емкостью 0,5 л с плотно прилегающей завинчивающейся пластмассовой пробкой. Склянку укрепляют на машине для встряхивания, устанавливают максимальную частоту и амплитуду качаний и включают машину на 3 часа. За это время снимают спектр поглощения исходного циклогексана в кварцевой кювете толщиной 1 см на приборе СФ-4 (или равноценном) интервале 220—300 нм, измеряя про-

* Если был взят спирт концентрации 99,0% и ниже, то образуется большое количество осадка и при перегонке наблюдаются толчки. В этом случае следует охладить содержимое колбы, возможно быстрее отсосать осадок на воронке Бюхнера и продолжить работу.

** Температуру кипения спирта при других давлениях, близких к атмосферному, находят по формуле $t_{\text{кип}} = 78,3 - 0,033(760 - p)$. Необходимо также внести поправку на термометр по его паспорту.

*** Циклогексан получают каталитическим гидрированием бензола.

пускание через каждые 10 *нм* и дополнительно при 254 *нм* (в кювете сравнения — дважды дистиллированная вода). Строят график зависимости процента пропускания от длины волны и по величине поглощения в максимуме вычисляют содержание бензола в циклогексане, приняв молярный коэффициент поглощения бензола ϵ_{254} равным 250 л/моль·см. Содержание бензола вычисляют в весовых процентах. После встряхивания с нитрующей смесью циклогексан отделяют от кислотного слоя. Замеряют объем углеводородного слоя, промывают дважды водой, 10%-ной щелочью и снова водой (каждый раз по 0,1 объема), высушивают хлористым кальцием и перегоняют на колонке. Чистый циклогексан имеет т. кип. 80,0° при 760 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4263; d_4^{20} 0,7787. При перегонке первые 10 мл отбрасывают, затем собирают две фракции по 30 мл и основную фракцию 250 мл. Измеряют показатель преломления всех фракций и остатка. Определяют пропускание полученных фракций в сантиметровой кювете при 220 и 254 *нм*. Фракции с пропусканием менее 50% при 220 *нм* и менее 96—97% при 254 *нм* отбрасывают или обрабатывают повторно.

Объясните различие показателей преломления полученного циклогексана и остатка, напишите уравнение реакции.

2. Декалин (очистка сульфированием) *

Р е а к т и в ы

Декалин технический	250 мл
Кислота серная, конц. (уд. вес 1,84)	150 мл

Технический декалин, получаемый каталитическим гидрированием нафталина, содержит кроме стереоизомерных транс- и цис-декалинов примеси исходного нафталина и продукта неполного его гидрирования — тетралина (1,2,3,4-тетрагидронафталина). Оба стереоизомера прозрачны в области до 220 *нм*, но нафталин и тетралин имеют в близком ультрафиолете достаточно интенсивные полосы поглощения (ϵ_{275} 5600 и ϵ_{260} 750 соответственно), поэтому технические препараты декалина в сантиметровом слое обычно непрозрачны для длин волн меньше 300 *нм*. Перед применением декалина в качестве растворителя в электронной спектроскопии он должен быть очищен от примеси ароматических соединений. Для этого можно воспользоваться реакцией сульфирования.

В полулитровую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником помещают 250 мл технического декалина и 100 мл конц. серной кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане при энергичном перемешивании в течение 1 часа, затем охлаждают и отделяют потемневший сернокислотный слой в делительной воронке. Замеряют объем верхнего (углеводородного) слоя и в этой же воронке промывают водой

* Способ разработан на кафедре органической химии Ленинградского университета.

($\frac{1}{3}$ объема), 10%-ным водным раствором едкого натра и снова водой. После отделения воды углеводородный слой помещают в ту же колбу, где производилось сульфирование, добавляют 50 мл серной кислоты и продолжают нагревание на кипящей водяной бане при перемешивании еще 1 час.

Слой декалина отделяют, промывают, как указано выше, и оставляют на ночь над хлористым кальцием. Измеряют объем декалина мензуркой, перегоняют на вакуумной ректификационной колонке Вигре на шлифах и со специальным отборником, позволяющим менять приемники во время перегонки (рис. 28*). При перегонке смазывают вазелином только нижний шлиф, а отборные краны и шлифы приемника смачивают

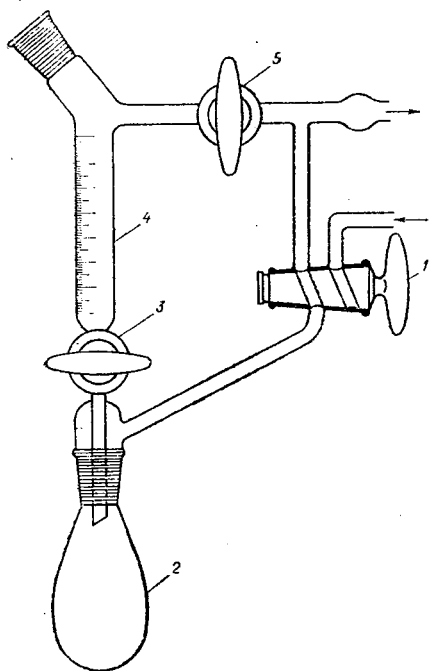


Рис. 28. Алонж Аншютца и Тиле.

перегоняемым декалином (во избежание загрязнения дистиллата смазкой). Первые 10% дистиллата (по объему) собирают отдельно, а затем отбирают основную фракцию (75—80% взятого для перегонки продукта).

В полученных фракциях, остатке от перегонки и исходном декалине определяют показатель преломления и прозрачность в ультрафиолете. По величине показателя преломления основной фракции определяют содержание *цис*- и *транс*-форм декалина, пользуясь данными табл. 12.

Измерения пропускания производятся на спектрофотометре в интервале 320—220 нм через каждые 10 нм, а между 280 и 250 нм — через 5 нм. Образец помещают в кварцевую кювету толщиной 1 см, а в

* Во время перегонки кран (5) открыт, трехходовой кран (1) повернут так, чтобы приемник (2) был под вакуумом (как показано на рисунке). Объем отбираемой фракции можно измерить в калиброванной части (4) алонжа; сливают ее в приемник (2), открыв кран (3). При смене приемника сначала закрывают кран (3), поворачивают кран (1) на 180° и впускают воздух в приемник, причем для сохранения вакуума в колонке кран (5) можно на некоторое время закрыть. Новый приемник вакуумируется поворотом крана (1) в первоначальное положение. Операция смены приемников заканчивается поворотом крана (5), соединяющего колонку с вакуумом.

кювету сравнения — дистиллированную воду. Для основной фракции строят график процент пропускания — длина волны и определяют примесь тетралина по величине поглощения при 260 *нм*. Результат следует дать в весовых процентах (пересчеты концентраций).

Получаемый декалин имеет пропускание при 240 *нм* не менее 40%, а при 275 *нм* не менее 80%. Повторной разгонкой в описанных выше условиях можно повысить пропускание до 60% при 240 *нм* и 93% при 275 *нм*. Напишите уравнения реакций

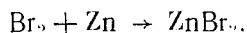
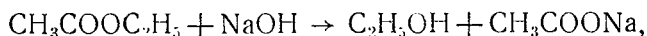
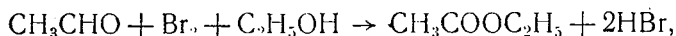
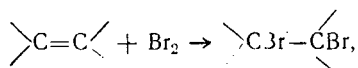
Таблица 12

Свойства стереоизомерных декалинов и тетралина

Вещество	Температура кип., °C				d_4^{20}	n_D^{20}
	760 мм рт. ст.	40 мм рт. ст.	20 мм рт. ст.	10 мм рт. ст.		
<i>транс</i> -Декалин	187	85,7	65,3	47,2	0,8700	1,4697
<i>цис</i> -Декалин	195	97,2	79,8	64,2	0,8967	1,4811
Тетралин	207,2	110,4	93,8	79,0	0,971	1,5461

сульфирования и объясните различие показателей преломления и пропускания в ультрафиолете во фракциях и остатке. Сопоставьте величины показателей преломления исходного декалина и полученных фракций. Сделайте заключение о возможности определения примеси нафталина и тетралина по показателю преломления.

3. Этиловый спирт (очистка бромированием)



Реактивы

Этиловый спирт (гидролизный)	400 мл
Бром	15 капель
Цинковая пыль	0,3 г
Едкий натр (гранулированный)	5 г

К 400 мл спирта прибавляют 15 капель брома и оставляют на несколько часов (лучше на ночь). Если не произошло обесцвечивания, добавляют 0,3 г цинковой пыли. Прибавляют 5 г едкого натра и кипятят смесь 1 час на колонке (8—10 теоретических тарелок) при полном возврате флегмы. Затем начинают

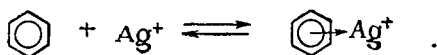
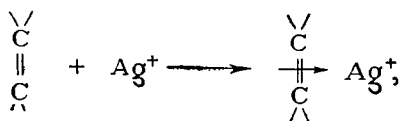
отбор дистиллата, отбрасывая первые 30 мл, собирая две фракции по 40 мл и основную — около 250 мл. Определяют процент пропускания исходного спирта и полученных фракций на спектрофотометре СФ-4 в сантиметровой кювете через каждые 10 нм в интервале 220—300 нм. Кювету сравнения заполняют бидистиллатом. Фракции с пропусканием менее 55—60% при 220 нм и менее 95% при 270 нм не могут быть использованы как растворитель в УФ-спектроскопии.

4. Хроматографическая очистка углеводородных растворителей

Р е а к т и в ы

Оксид алюминия для хроматографии	120 г
Азотнокислое серебро, х. ч.	13,3 г
Азотная кислота, 2 М	170 мл
Метанол	120 мл
Очищаемый углеводород (например, циклогексан)	200 мл

Основными примесями, подлежащими удалению из продажных парафиновых или циклопарафиновых углеводородов, применяемых в качестве растворителей в электронной спектроскопии, являются олефиновые и ароматические соединения, содержащие легко возбуждаемые и сильно поглощающие в близкой ультрафиолетовой области π -электроны. Для удаления следов примесей, содержащих π -связи, кроме химических методов, основанных на сульфировании и нитровании таких соединений, можно использовать склонность их к образованию π -комплексов с катионами некоторых металлов. Удобны для этой цели сравнительно стабильные и не окисляющиеся на воздухе π -комплексы серебра:



Благодаря образованию π -комплексов сорбенты с нанесенными на их поверхность серебряными солями обладают способностью задерживать непредельные соединения, так что весьма эффективная очистка парафинов и циклопарафинов может быть достигнута простым пропусканием их через хроматографические колонки с такими сорбентами.

Приготовление сорбента.* 120 г окиси алюминия энергично встряхивают в течение 10 минут со 170 мл 2 М азотной кислоты в колбе емкостью 0,5 л. Обработанную азотной кислотой окись алюминия отсасывают и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции (по лакмусу) на воронке Бюхнера.

13,3 г азотнокислого серебра помещают в колбу на 250 мл, растворяют в 30 мл воды и к полученному раствору прибавляют 120 мл метилового спирта. Нейтральную окись алюминия переносят в фарфоровую чашку и приливают приготовленный раствор азотнокислого серебра. При постоянном перемешивании удаляют в струе вентилятора растворитель, осторожно (не допуская кипения) подогревая чашку на закрытом нагревателе (это обычно занимает 1—1,5 часа). Затем сушат окись алюминия в течение 24 часов при температуре 140°. Полученный таким образом сорбент — белый или слегка сероватый порошок, его хранят в плотно закрытой склянке из темного стекла.

Заполнение колонки. Используемая стеклянная колонка имеет диаметр 13 мм и заполняется сорбентом (около 50 г) на высоту 25 см. В носик колонки помещают небольшой тампон ваты, предотвращающий высыпание сорбента. Наполняют ее сорбентом медленно при постоянном легком постукивании по стенке колонки.

Очистка растворителя. Подлежащий очистке углеводород пропускают через хроматографическую колонку со скоростью 2 капли за 3 секунды (100 мл очищают за 4—5 часов), собирая отдельно первые 10 мл и основную фракцию 90 мл. После работы колонку следует высушить, прососав в течение 30 минут воздух с помощью водоструйного насоса.

Определяют прозрачность полученных фракций и исходного растворителя в области 220—270 нм и при 254 нм, измеряя пропускание через каждые 10 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 см (в кювету сравнения помещается дистиллированная вода). По величине поглощения при 254 нм вычисляют содержание примеси бензола (рассчитывают в весовых процентах), приняв молярный коэффициент погашения бензола ϵ_{254} равным 250 л/моль·см. Если основная фракция имеет поглощение более 3—4% при 254 нм, то ее пропускают через колонку повторно.

ЛИТЕРАТУРА

Общие руководства

Органические растворители. Пер. с англ. М., ИЛ, 1958, 518 с.

Авт.: А. Вейсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс.

Свердлова О. В., Сайдов Г. В. Практическое руководство к работам по адсорбционной молекулярной спектроскопии. Л., Изд-во Ленингр. ун-та, 1973, 112 с.

* В целях экономии времени рекомендуется получить у лаборанта готовый сорбент и начать работу. Во время же очистки растворителя следует заняться приготовлением сорбента. Указанное количество сорбента рассчитано на заполнение двух колонок, поэтому сорбент студенты готовят вдвоем.

Получение абсолютного этилового спирта

Юрьев Ю. К. Практические работы по органической химии. Изд. 2. М., Изд-во Моск. ун-та, 1961, вып. 1—2, с. 52—56.

Полачкова В. Препаративная органическая химия. Изд. 2. М., «Химия», 1964, с. 156—157.

Очистка циклогексана и декалина

Органические растворители. Пер. с англ. М., ИЛ., 1958, с. 274, 281. Авт.: А. Вейсбергер, Э. Проскауер, Дж. Риддик, Э. Тупс.

Получение этилового спирта для УФ-спектроскопии

Пнигматри-Кодина Х. М. Очистка этанола и циклогексана для ультрафиолетовой спектрофотометрии. — РЖХим, 1961, 23Ж.75.

Хроматографическая очистка углеводородных растворителей

Murray E. S., Keller R. N. Purification of hydrocarbon solvents with a silver nitrate column. — J. Org. Chem., 1969, vol. 34, p. 2234.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ИНСТРУКЦИИ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ДИАЗОУКСУСНЫМ ЭФИРОМ, АЛЮМОГИДРИДОМ ЛИТИЯ, ПРИ СИНТЕЗЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГИДРИРОВАНИИ

Работа с диазоуксусным эфиром. Этиловый эфир диазоуксусной кислоты (этилдиазоацетат, диазоуксусный эфир) является взрывоопасным и токсичным веществом. Поэтому работа с ним требует особой аккуратности и осторожности.

1. Необходимо тщательно избегать контакта диазоуксусного эфира с минеральными кислотами, соединениями меди и металлической медью (разумеется, помимо контакта с катализатором реакции, куда этилдиазоацетат вводится маленькими порциями). Нельзя допускать нагревания больших количеств вещества или освещения его прямым солнечным светом, так как во всех этих случаях может произойти бурное разложение и взрыв диазоэфира.

2. Следует избегать вдыхания паров диазоуксусного эфира или попадания его на кожу. Поэтому работать с диазоуксусным эфиром рекомендуется под тягой и в резиновых перчатках. Посуду, смоченную этилдиазоацетатом, следует мыть в вытяжном шкафу, причем промывную жидкость надо сливать в специально предназначенную для этого посуду.

Синтез ацетиленовых спиртов и гликолей. Перед началом работы следует еще раз внимательно изучить разделы общей инструкции по технике безопасности, касающиеся работ со сжатыми газами (об ацетиленовых баллонах) концентрированными растворами едкой щелочи и легко воспламеняющимися органическими растворителями.

1. Работы с применением ацетилена должны проводиться в хорошо действующем вытяжном шкафу. Непоглощенный ацетилен следует выводить непосредственно в вытяжной канал. Вблизи рабочего места не должно быть включенных электронагревательных приборов с открытым обогревом или горящих газовых горелок (ацетилен образует с воздухом взрывоопасные смеси).

2. При экстракции эфиром сильно щелочного раствора, образовавшегося после растворения водой смеси алкоголята калия и избыточного едкого кали, необходимо соблюдать осторожность: надеть защитные очки, а руки по окончании экстракции тщательно обмыть водой.

3. При экстракции и отгонке эфира необходимо следить, чтобы вблизи не было открытого огня. Эфир нужно отгонять на колбонагревателе с закрытым обогревом или на водяной бане.

4. Перекристаллизацию тетраметилбутидиола из четыреххлористого углерода необходимо проводить под тягой, так как этот растворитель обладает сильным токсическим действием.

Синтез ацетиленовых углеводородов в жидком аммиаке. Перед началом работы следует еще раз внимательно изучить инструкцию по технике безопасности при работе с ацетиленовыми баллонами и при работе с металлическим натрием. Синтез проводится в *хорошо действующем вытяжном шкафу*.

1. Необходимо следить за тем, чтобы вблизи рабочего места не было включенных нагревательных приборов или горящих газовых горелок. Высокая температура может вызвать как воспламенение (*взрыв*) ацетилена, так и бурное испарение жидкого аммиака.

2. Вблизи места, где производится нарезание натрия, нельзя разрешать включение водоструйного насоса или пользование раковиной: брызги воды могут вызвать воспламенение натрия.

3. Особую осторожность следует соблюдать при набирании из баллона жидкого аммиака: набирать жидкий аммиак разрешается только в колбу, помещенную в ведро или в специальный мешок с ручками. В этой таре колбу с жидким аммиаком переносят к рабочему месту. К отводному отверстию баллона с жидким аммиаком присоединяют с помощью хорошо прилегающего каучука стеклянную трубку, доходящую почти до дна колбы.

При отборе аммиака в колбу нужно иметь наготове противогаз. На руки следует надевать перчатки, на лицо маску или в крайнем случае защитные очки: попадание (особенно первой порции) жидкого аммиака в колбу сопровождается бурным вскипанием и разбрызгиванием жидкости.

4. Уничтожение избытка жидкого аммиака можно производить только раствором аммиака, но не водой.

Восстановление алюмогидридом лития. 1. Измельчение гидрида лития производить под тягой, так как пыль гидрида раздражающе действует на дыхательные пути. Следить, чтобы частички гидрида не попадали на руки (необходимо надевать перчатки).

2. Остатки, содержащие мелконзмельченный гидрид, могут через некоторое время воспламениться на воздухе. Поэтому остатки гидрида лития (после получения алюмогидрида) надо

немедленно уничтожать, выбрасывая маленькими частями в кастрюлю с водным спиртом под тягой.

3. Около установки для работы с алюмогидридом лития не должно быть открытого пламени и включенных электронагревательных приборов с открытыми спиралями.

4. Пожар необходимо ликвидировать песком и асбестовым одеялом, избегая пользования пенными и углекислотными огнетушителями (гидрид реагирует с углекислым газом).

5. Эфирные растворы алюмогидрида надо хранить в прочных (толстостенных) плотно закрытых сосудах, помещенных в металлические ящики для огнеопасных веществ.

Каталитическое гидрирование при атмосферном давлении.

1. При пропускании водорода для вытеснения воздуха из «утки» необходимо одевать на выходной отросток ее каучуковый шланг и выводить водород под тягу, но ни в коем случае не в лабораторию.

2. Газометр с водородом необходимо помещать под предохранительный колпак из сетки.

3. При помещении навески катализатора в «утку» с помощью воронки надо стараться, чтобы катализатор не попал на горлышко «утки» и не был сдавлен впоследствии пробкой, так как иначе может произойти вспышка. Сухой катализатор воспламеняет смесь водорода с воздухом, поэтому он должен быть покрыт растворителем, пока воздух не будет полностью удален из системы.

4. Отфильтрованный отработанный катализатор на воздухе **не оставлять**, а тотчас сдавать лаборанту для хранения в эксикаторе.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
-----------------------	---

Глава первая. СИНТЕЗЫ С УЧАСТИЕМ КАРБЕНОВ

Общие сведения о карбенах	5
Синтезы на основе реакций 1,1-циклоприсоединения карбенов к непредельным соединениям	10
Синтез циклопропанов (10). Синтез метиленициклопропанов и спиранов (14). Синтез циклопропенов, фуранов, бициклобутанов реакцией карбенов с ацетиленами (15). Реакции расширения ароматического кольца (17). Стереохимия и механизм реакций карбенов с непредельными соединениями (28). Способы генерирования карбенов (21). Ограничения карбенового метода синтеза трехуглеродных колец (27). Синтезы на основе изомерных превращений карбенов и карбеноидов (28)	
Перегруппировка Вольфа (19). Синтез алленов по Дерингу (31)	32
Синтезы на основе реакций внедрения карбенов	34
Практические работы	34
1. Синтез геминальных дибромциклопропанов (присоединение дибромкарбена к олефинам)	—
2. Синтез цис- и транс-2-фенилциклопропанкарбоновых кислот (присоединение этоксикарбонилкарбена к стиrolу)	36
Литература	38

Глава вторая. СИНТЕЗЫ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА

Реакция А. Е. Фаворского	41
Синтез ацетиленовых углеводов в жидком аммиаке	50
Техника работы с ацетиленовыми баллонами	52
Жидкий аммиак как растворитель в органическом синтезе	54
Практические работы	56
1. Синтез диметилацетиленилкарбинола	—
2. Синтез метилэтилацетиленилкарбинола	58
3. Синтез тетраметилбутидиола	—
4. Синтез бутина-1	59
5. Синтез гексина-1	61
Литература	63

Глава третья. ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ

Область применения метода	64
Восстановление альдегидов и кетонов (65). Восстановление карбоновых кислот и их производных (69)	
Восстановление α -оксидов (72). Восстановление азот-, серо- и галогенсодержащих соединений (73).	
Механизм реакций восстановления	76
Техника эксперимента	78
Модификации метода и возможности применения других комплексных гидридов	82
Практические работы	85
1. Получение эфирного раствора алюмогидрида лития	—
2. Иодометрическое определение алюмогидрида лития	86
3. Получение несимм.-диалкилгидразидов (восстановление N-нитрозаминов)	87
4. Получение триметилгидразина (восстановление диметилгидразона формальдегида)	88
5. Получение цикlopентанола (восстановление цикlopентанона)	90
Литература	—

Глава четвертая. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

Общие сведения	92
Применение каталитического гидрирования	94
Приготовление катализаторов	99
Методы гидрирования	102
Гидрирование при нормальном давлении (102). Гидрирование под давлением (104).	
Практические работы	117
Получение катализаторов	—
1. Получение платиновой черни по способу Вильштеттера	—
2. Получение двуокиси платины по способу Адамса	118
3. Получение палладиевого катализатора на сульфате бария, содержащего 5% Pd	119
4. Получение никелевого катализатора на кизельгуре, содержащего 20% никеля	120
5. Получение никелевого катализатора разложением формиата никеля (катализатор Сабатье)	—
6. Получение скелетного никелевого катализатора марки W-6	121
7. Получение медного скелетного катализатора	123
8. Получение медно-хромового катализатора Адкинса	124
Каталитическое гидрирование при атмосферном давлении	125
1. Получение янтарной кислоты (гидрирование маленовой кислоты)	—
2. Получение гидрохлорида симм.-диизопропилгидразина (гидрирование диметилкетазина)	127
3. Получение гидрохлорида симм.-ди-втор-бутилгидразина (гидрирование метилэтилкетазина)	129
Каталитическое гидрирование под давлением	—
1. Получение циклогексанола из фенола	—
2. Получение втор.-бутилового спирта из метилэтилкетона и метилизобутилкарбинола из метилизобутилкетона	130
3. Получение 2-этилгексанола-1 гидрированием 2-этилгексен-2-оля	131
4. Восстановительное аминирование метилэтилкетона	132
Литература	133

Приложение	134
Очистка органических растворителей	134
Получение абсолютного этилового спирта	—
1. Этиловый спирт 99—99,5%-ной концентрации	137
2. Этиловый спирт концентрации выше 99,5%	140
Очистка растворителей для УФ-спектроскопии	141
1. Циклогексан (очистка нитрованием)	143
2. Декалин (очистка сульфированием)	144
3. Этиловый спирт (очистка бромированием)	145
4. Хроматографическая очистка углеводородных растворителей	146
Литература	145
Дополнительные инструкции по технике безопасности при работе с диазоуксусным эфиром, алюмогидридом лития, при синтезе ацетиленовых соединений и каталитическом гидрировании	146

Современные методы органического синтеза

Редактор *Муликовская И. П.*

Техн. редактор *Кузина В. С.*

Корректоры *Т. Г. Павлова, Г. Н. Гуляева*

М-09246. Сдано в набор 12 X 1973 г. Подписано к печати 26 III 1974 г.
Формат бум. 60×90¹/₁₆. Печ. л. 9,5. Уч.-изд. л. 9,25. Бум. л. 4,75. Бумага тип. № 3.

Тираж 3140 экз. Цена 38 коп. Заказ 462.

Издательство ЛГУ им. А. А. Жданова

Типография ЛГУ им. А. А. Жданова. 199164. Ленинград, Университетская наб., 7/9.