

РЕАКЦИИ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КНИГА ДЕСЯТАЯ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

*акад. Б. А. Казанского, акад. И. Л. Кнулянца,
акад. М. М. Шемякина, проф. Н. Н. Мельникова*



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

МОСКВА • 1961

К ЧИТАТЕЛЮ

*Издательство просит прислать Ваши замечания
и отзывы об этой книге по адресу:*

Москва, К-12, Новая площадь, 10, Госхимиздат

Редактор Я. Л. Левков

Техн. редактор В. Ф. Зазуль~~ка~~я

Т 07125 Подписано к печати 12/VII 1961 г. Бумага 60×92¹/₁₆ = 11,75 бумажных—23,5
печатных листа. Учетно-изд. листов 25, 26. Тираж 6 000 экз. Цена 1 р. 41 к. Заказ 1403

Типография Госхимиздата, Москва, 88, Угрешская

СОДЕРЖАНИЕ

От редакции	5
В. Н. Белов, Л. А. Хейфиц, С. И. Вирезуб. Окисление карбонильных соединений перекисью водорода и надкислотами (реакция Байера—Виллигера)	7
А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. Методы синтеза алюминийорганических соединений	209

ОТ РЕДАКЦИИ

Последние десятилетия ознаменовались большими успехами органической химии, научные основы которой были заложены примерно в середине девятнадцатого столетия.

Успехи органического синтеза способствовали быстрому развитию многих отраслей промышленности и широкому применению разнообразных органических соединений и органических материалов; к ним относятся искусственное жидкое топливо, синтетические волокна, пластические массы, инсектофунгициды, красители, фармацевтические препараты, витамины, антибиотические вещества, гормоны и др. Область применения органического синтеза непрерывно расширяется, и к настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал. Большие успехи достигнуты также и в развитии методов исследования органических соединений.

Однако все имеющиеся сведения рассеяны по страницам различных литературных источников, главным образом многочисленных научных журналов. Подготавливая экспериментальную работу и проводя ее, химик-исследователь постоянно обращается к этим источникам для подбора материалов, относящихся к интересующим его реакциям или методам исследования. Собираание литературного материала, его подробное изучение и систематизация обычно дело нелегкое и требующее много времени. Эта работа облегчается использованием обзорных статей, в которых освещаются отдельные вопросы органической химии. Особенно ценны такие обзоры для работников заводских лабораторий, аспирантов, преподавателей и студентов высших учебных заведений и, безусловно, для органиков-экспериментаторов, ведущих научную работу в многочисленных исследовательских институтах Советского Союза.

В связи с этим предпринято издание сборников под общим названием «Реакции и методы исследования органических соединений». Сборник состоит из монографических статей—обзоров,

посвященных наиболее важным и интересным вопросам органической химии.

Выпускаемые сборники не дублируют аналогичное переводное издание, выходящее под общим названием «Органические реакции». Однако Редакция считает, что темы некоторых статей указанного издания, представляющие значительный интерес для советского читателя, могут быть включены и в тематику наших сборников. При этом будет уделено особое внимание работам отечественных химиков, так как нередко в иностранных изданиях эти работы в достаточной мере не освещаются.

Редакция считается с возможностью некоторых недочетов и ошибок, поэтому все замечания и указания на упущения будут приняты с глубокой признательностью.

В. Н. БЕЛОВ, Л. А. ХЕЙФИЦ, С. И. ВИРЕЗУБ

ОКИСЛЕНИЕ
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА
И НАДКИСЛОТАМИ

(РЕАКЦИЯ БАЙЕРА — ВИЛЛИГЕРА)

Введение	10
Механизм реакции	12
Окислители и экспериментальные условия	22
Окисление различных классов карбонильных соединений	28
Алифатические альдегиды	28
Ароматические альдегиды	30
Алифатические кетоны	32
Жирноалициклические кетоны	33
Алициклические кетоны	38
Жирноароматические и ароматические кетоны	48
Ненасыщенные альдегиды и кетоны	50
Енолацетаты	61
1,2-Дикарбонильные соединения и <i>o</i> -хиноны	66
α -Кетозфиры и α -кетокислоты	69
1,3-Дикарбонильные соединения и β -кетозфиры	70
1,4-Дикетоны	72
<i>n</i> -Хиноны	72
Поликарбонильные соединения	73
Примеры перекисного окисления карбонильных соединений	74
Окисление ароматических альдегидов	74
Окисление <i>n</i> -оксибензальдегида щелочной перекисью водорода	74
Окисление 2-нитробензальдегида надуксусной кислотой	74
Окисление алифатических и жирноалициклических кетонов	74
Окисление метилизобутилкетона надтрифторуксусной кислотой	74
Окисление метилциклопентилкетона надбензойной кислотой	75
Окисление 3 α -ацетоксипрегнанона-20 перекисью водорода в <i>трет</i> -бутиловом спирте	75
Окисление аллопрегнанона-20 кислотой Каро	76
Окисление алициклических кетонов	76
Окисление циклогексанона надуксусной кислотой	76
Окисление циклогексанона перекисью водорода	77
Окисление циклопентадеканона кислотой Каро	77
Окисление ацетата андростерона надуксусной кислотой	78
Окисление жирноароматических и ароматических кетонов	78
Окисление <i>n</i> -ксиацетофенона	78
Окисление метил- β -нафтилкетона надбензойной кислотой	78
Окисление <i>o</i> -метоксибензофенона надуксусной кислотой	78

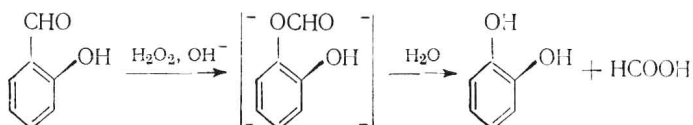
Окисление ненасыщенных кетонов	79
Окисление 2-метилциклогексен-2-она-1 щелочной перекисью водорода	79
Окисление 2-бензальциклопентанона надуксусной кислотой	79
Окисление α -иона надбензойной кислотой	79
Окисление α -иона щелочной перекисью водорода	80
Окисление 2-окси-3,4,6-триметоксихалкона перекисью водо- рода	80
Окисление 2-окси-3,4,5-триметоксихалкона перекисью водо- рода	80
Окисление 1-фенилпентен-1-она-3 надуксусной кислотой	80
Окисление енолацетатов	81
Окисление енолацетата циклогексанона надбензойной кисло- той	81
Окисление енолацетата 4-метокси- α -ацетоксистильбена над- бензойной кислотой	81
Окисление 1,2-дикетонов, <i>o</i> - и <i>n</i> -хинонов	81
Окисление диацетила мононафталевой кислотой	81
Окисление β -нафтохинона надуксусной кислотой	81
Окисление 2,3-диметилнафтохинона-1,4 перекисью водорода	82
Окисление фенантренина щелочной перекисью водорода	82
Окисление 1,3-дикетонов	82
Окисление 4-метилгептандиона-3,5 мононафталевой кисло- той	82
Окисление поликарбонильных соединений	83
Окисление 2-ацетилиндандиона-1,3 перекисью водорода в эфире	83
Обзор литературных данных по перекисному окислению карбонильных соединений	84
<i>Литература</i>	198

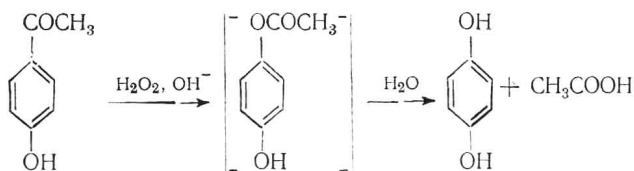
ВВЕДЕНИЕ

Перекись водорода и ее производные, неорганические и органические надкислоты, во многих случаях реагируют характерным образом с карбонильными соединениями. Метод окисления карбонильных соединений надкислотами впервые был применен в 1899 г. Байером и Виллигером [1], которые, действуя кислотой Каро на ментон, тетрагидрокарвон и камфору, превратили их в соответствующие лактоны. С тех пор многими исследователями был показан общий характер этой реакции, и она многократно применялась для окисления карбонильных соединений самого различного строения. Альдегиды, в зависимости от их строения и условий окисления, превращаются при этом в перекиси, кислоты или же в формиаты ($RCHO \rightarrow ROCHO$), ациклические кетоны—в перекиси или в эфиры ($RCOR' \rightarrow RCOOR'$), циклические кетоны—в перекиси или лактоны ($R \text{---} C=O \rightarrow R \text{---} C=O$), 1,2-дикетоны и *o*-хиноны в ангидриды соответствующих кислот ($RCOCOR' \rightarrow RCOOCOR'$).

Более сложно протекает окисление 1,3-дикетонов, β -кетоэфиров и енолацетатов. Во многих случаях образующиеся вначале продукты окисления (перекиси, эфиры, лактоны, ангидриды) подвергаются дальнейшим превращениям. Образование эфиров, лактонов и ангидридов при окислении карбонильных соединений с помощью перекиси водорода и надкислот показывает, что эта реакция включает в себя внутримолекулярную перегруппировку, при которой радикал, первоначально связанный с атомом углерода карбонильной группы, переходит к кислороду. В иностранной литературе эту реакцию обычно называют перегруппировкой Байера—Виллигера. Частным случаем перекисного окисления карбонильных соединений является так называемая реакция Дэкина [2], состоящая в окислении *o*- и *n*-оксибензальдегидов и *o*- и *n*-оксиацетофенонов перекисью водорода в щелочной среде и являющаяся одним из препаративных методов получения пирокатехина, гидрохинона и их производных.

Реакция и в этом случае протекает через первоначальное образование формиатов или ацетатов, которые, гидролизуясь в щелочной среде, образуют соответствующие дифенолы:





В препаративном отношении перекисное окисление карбонильных соединений, кроме уже упомянутого метода получения пирокатехина и гидрохинона, используется часто для превращения циклических кетонов в лактоны, ω -оксикислоты, ω -галоидокислоты или их эфиры, получение которых другими методами является иногда очень трудной задачей.

В химии стероидов эта реакция дает возможность перейти от соединений ряда прегнана и аллопрегнана к соединениям ряда тестана и, соответственно, андростана, а также раскрыть цикл, содержащий кетонную функцию.

Перекисное окисление протекает, как правило, в мягких условиях, приводит к удовлетворительным выходам, обладает высокой степенью избирательности и поэтому все шире «принимается на вооружение» в препаративной органической химии.

Метод перекисного окисления используется для определения строения кетонов. Этот метод часто является лучшим способом окислительного расщепления кетонов и имеет ряд преимуществ перед окислением хромовой кислотой и перманганатом вследствие гораздо большей избирательности: за исключением двойной связи перекисное окисление, как правило, направлено на карбонильную группу. Кетоны удается таким образом перевести в эфиры или лактоны, а из них гидролизом получить кислоты и спирты или соответственно оксикислоты.

Перекисное окисление было с успехом применено для установления строения некоторых кетонов, выделенных из природных продуктов [3—10].

Важным фактом является сохранение при перекисном окислении первоначальной конфигурации карбонильных соединений, что позволяет использовать этот метод для определения конфигурации исходных карбонильных соединений или образующихся при окислении продуктов.

В последних исследованиях были значительно улучшены препаративные методы проведения перекисного окисления, расширившие границы его применения, а также установлен ряд новых закономерностей, связывающих строение продуктов окисления с характером радикалов в исходном карбонильном соединении.

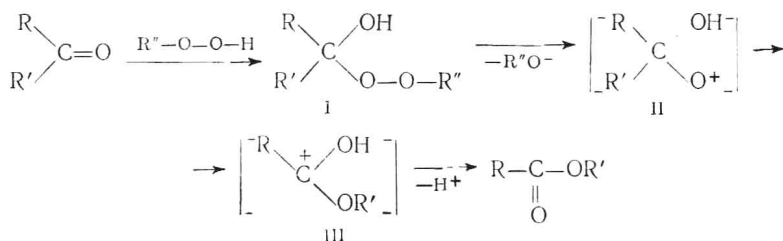
Обширная литература по перекисному окислению, а также все то, что в настоящее время уже сделано в этой области, позволяет говорить о самом широком препаративном и аналитическом применении этой интересной реакции. Однако возможности этого метода еще далеко не исчерпаны и будут, без сомне-

ния, значительно расширены в ближайшем будущем, особенно в направлении его прикладного и промышленного применения. Одним из подтверждений этого является все возрастающее, особенно за последние годы, число исследований и обзорных работ [11—17], посвященных этой реакции*.

МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Окисление карбонильных соединений перекисью водорода и надкислотами представляет большой интерес и с теоретической точки зрения, так как эта реакция, как уже было отмечено выше, протекает через стадию своеобразной внутримолекулярной перегруппировки, имеющей много общего с некоторыми другими внутримолекулярными перегруппировками.

Наиболее вероятной схемой превращений, происходящих при окислении карбонильных соединений перекисью водорода и надкислотами, является, на наш взгляд, схема, основанная на представлении, развитых Криге [18], а также Робертсоном и Уотерсом [19]:



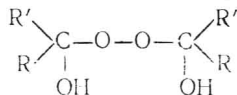
где $\text{R}''=\text{H}$, SO_3H или ацил.

Первичная реакция состоит в присоединении перекиси водорода или надкислоты к карбонильной группе** и образовании перекисного соединения (I).

В некоторых случаях удалось выделить эти соединения, полученные в результате присоединения H_2O_2 к альдегидам [20—23] и циклическим кетонам [24—29]. Следующая стадия состоит в отрыве от перекисного соединения (I) устойчивого аниона и в

* Однако несмотря на сравнительно большое число обзорных работ, ни одна из них не является достаточно полной и не обобщает даже половины имеющихся литературных данных.

** Если одна молекула перекиси водорода реагирует с двумя молекулами карбонильного соединения, то образуются перекиси типа



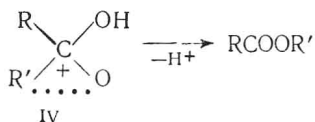
которые были выделены многократно [20, 22, 24, 25, 29—33 и др.].

образовании неустойчивого катиона (II) с положительно заряженным кислородом*.

Такому распаду способствует сильная поляризация O—O-связи перекисного соединения (I), что в предельном случае приводит к ее разрыву. Все факторы, способствующие поляризации O—O-связи (например, полярность растворителя и др.), а также стабилизации отщепляющегося аниона $R''O^-$ (кислотность среды) и катиона (II) (наличие электронодонорных групп и др.), облегчают протекание этой стадии. Катион (II), имеющий на кислороде только секстет электронов, весьма неустойчив и тотчас же перегруппировывается с перемещением одного из заместителей R или R' (в схеме показано R') вместе с парой электронов к кислороду. При этом образуется карбониевый ион (III), который с отщеплением протона превращается в устойчивый эфир, кислоту (если $R' = H$) или (в случае циклических кетонов) в лактон.

Наиболее веским подтверждением внутримолекулярного характера перегруппировки при реакции Байера—Виллигера (без образования карбониевого иона R'^+) является полное сохранение первоначальной конфигурации в мигрирующей группе R', содержащей асимметрический атом углерода, связанный с карбониллом [34—41].

В приведенной схеме перегруппировка изображена как совокупность дискретных стадий. Однако, по всей вероятности, реакция не протекает через последовательное образование ионов (II) и (III), а одновременно [42—43] с отрывом аниона $R''O^-$ образуется «неклассический» ион типа (IV), превращающийся с отщеплением протона в конечный продукт реакции:

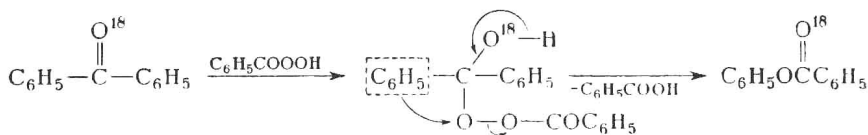


Действительно, если бы катион (II) существовал как кинетически независимая частица достаточно долго, то атомы кислорода в нем были бы равноценны благодаря легкому переносу водорода. В этом случае окисление кетона, меченного изотопом кислорода, должно было бы привести к эфиру или лактону с равномерным распределением меченого кислорода между эфирным и карбонильным положениями, чего в действительности не наблюдается [43].

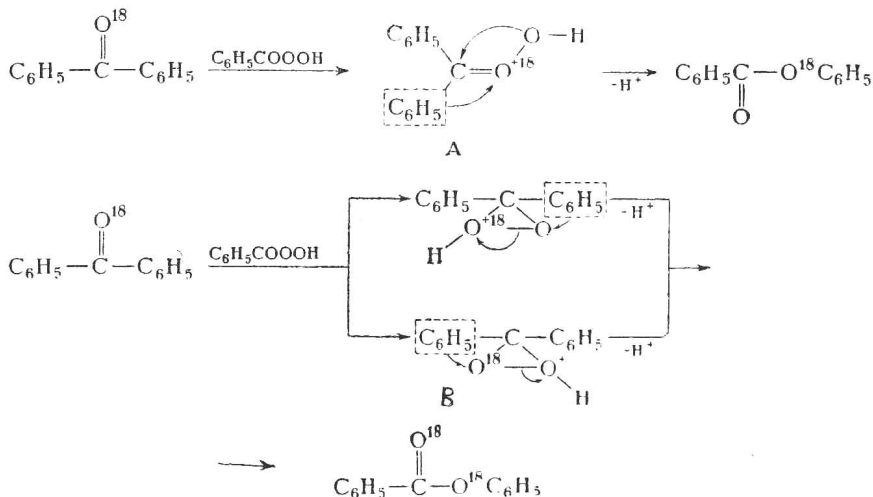
Так, было показано [44], что при окислении бензофенона— O^{18} надбензойной кислотой образуется фенолбензоат, в котором весь изотоп кислорода O^{18} находится в карбонильном положении.

* Во многих случаях перекисные соединения типа (I), отщепляя элементы воды или кислоты, соединяются с образованием вполне стабильных циклических и ациклических перекисей самого различного строения (см. стр. 39).

Этот результат полностью согласуется со схемой Криге—Робертсона—Уотерса:



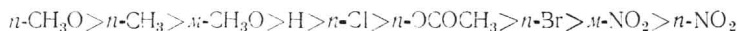
Если бы механизм реакции состоял в первоначальной электрофильной атаке OH^+ на карбонильную группу с образованием линейной перекиси (А), как предполагали Виттиг и Пипер [45], или с образованием трехчленной циклической перекиси (В) по механизму Байера—Виллигера [1] и Юкава—Июкаяма [46, 47], то окисление бензофенона- O^{18} в первом случае должно было бы привести к фенилбензоату, в котором изотоп кислорода находится в эфирном положении, а во втором—к фенилбензоату с равномерным изотопным распределением кислорода между эфирным и карбонильным положениями. Однако оба эти предположения находятся в противоречии с приведенными выше экспериментальными данными:



Аналогичные результаты, подтверждающие механизм Криге—Робертсона—Уотерса, получены в самое последнее время также и при окислении надуксусной кислотой [48] бензофенона и *п*-метоксибензофенона, меченных в карбониле изотопом кислорода.

Сравнительная легкость перемещения различных радикалов в большинстве случаев хорошо согласуется с ионным механизмом реакции и является подтверждением правильности этого механизма, проверенным на очень большом экспериментальном материале.

Показано [49—51], что окисление *м*- и *п*-замещенных ацетофенонов органическими надкислотами приводит к исключительному или преимущественному перемещению арила и образованию соответствующих ацетатов, причем скорость окисления при различных *м*- и *п*-заместителях убывает с уменьшением их электронодонорной способности в следующей последовательности:



В замещенных бензофенонах *п*-анизил и *п*-толил перемещаются легче, чем фенил, а *п*-хлорфенил, *п*-бромфенил, *п*-нитрофенил и $n\text{-H}_3\text{NC}_6\text{H}_4$ — значительно труднее [52].

Результаты многочисленных исследований по окислению ароматических альдегидов [53—67] показывают, что в незамещенном бензольном ядре и, особенно при наличии в бензольном ядре электроноакцепторных заместителей, водород перемещается легче, чем арил, и реакция приводит к образованию соответствующих кислот. При наличии в ароматическом ядре сильных электронодонорных заместителей, особенно гидроксила в *о*- или *п*-положениях, способность арила к перемещению сильно возрастает и при окислении образуются формиаты фенолов, дающие при гидролизе фенолы.

Окисление органическими надкислотами кетонов общей формулы RCOCH_3 (где R — арил, циклоалкил, *втор*-алкил или *н*-алкил) приводит к образованию соответствующих ацетатов и, следовательно, показывает, что любой из перечисленных радикалов склонен к перемещению в большей степени, чем метил [68—71].

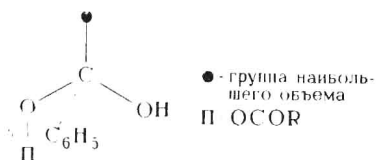
При окислении 2-алкилциклогексанонов почти всегда [26, 72, 73] единственным продуктом реакции является лактон, образующийся в результате внедрения кислорода между карбонильной группой и атомом углерода, связанным с алкилом (второй возможный лактон не образуется).

Обобщая все эти экспериментальные данные, можно сделать общий вывод: из двух радикалов R и R' в большинстве случаев к кислороду перемещается преимущественно тот, у которого более ярко выражены электронодонорные свойства и легче образуется карбониевый ион.

Однако электронные факторы не всегда являются решающими. В самое последнее время Хоторн и Эммонс [50] при изучении окисления фенилалкилкетонов с помощью надтрифторуксусной кислоты установили, что наибольшей легкостью к перемещению обладают *трет*-бутил (39) и анокамфил (39), далее с уменьшением

миграционной способности следуют циклогексил (3), изопропил (1,9), бензил (1,3), цикlopентил (1,1), неопентил (1,1·10⁻¹), *n*-пропил (7·10⁻²), этил (7·10⁻²) и метил (очень малое) (цифры в скобках указывают миграционное отношение алкил/фенил, причем миграционная способность фенила принята за единицу)*.

Значительно бóльшая по сравнению с фенилом подвижность 1-апокамфила, для которого образование карбониевого иона с положительным зарядом у мостикового углерода маловероятно, и *трет*-бутила [50], а также циклогексила [50, 52, 75], циклогептила [74], цикlopентила [50, 74] и циклобутила [74] показывает, что иногда, помимо способности к образованию карбониевого иона, существенное значение имеет объем мигрирующей группы, с увеличением которого способность к миграции возрастает. По-видимому, это связано с тем, что группы большего объема стремятся занять в промежуточно образующейся перекиси (I) благоприятное для миграции трансoidное положение по отношению к группе —OCOR

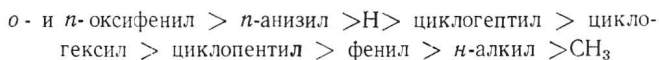


При изучении окисления *о*-замещенных бензофенонов также установлено существенное значение пространственных факторов («орто-эффект»), которые иногда оказываются решающими и доминируют над обратно направленным электронным эффектом [76]. По-видимому, в этих случаях ввиду наличия орто-заместителя бензольное кольцо повернуто таким образом, что π -электроны не могут участвовать в перегруппировке.

Однако некоторые закономерности, например одинаковая скорость перемещения объемистой неопентильной группы и этила [50], одними пространственными факторами не объяснимы.

Совершенно очевидно, что электронные и пространственные факторы действуют одновременно, и вопрос об их истинном соотношении пока нельзя считать окончательно решенным.

На основании обобщения имеющихся экспериментальных данных сравнительная легкость перемещения различных радикалов при перекисном окислении карбонильных соединений может быть представлена следующим рядом:



* При окислении фенилалкилкетонов надбензойной кислотой Юкава и Иокаяма [74] получили для *трет*-бутила (0,5) и изопропила (0,8) миграционные отношения (указаны в скобках), очень сильно отличающиеся от найденных Хоторном и Эммонсом.