

# У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXVII

1968 г.

Вып. 12

УДК 547.37 : 543.854.76/78

## МЕХАНИЗМ ГИДРОЛИЗА И ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ $\alpha$ , $\beta$ -АЛКЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

*A. Ф. Рекашева*

В статье собраны новые экспериментальные данные, полученные при исследовании механизма гидролиза простых и сложных эфиров енолов и родственной реакции переэтерификации этих соединений.

Исследования последних лет подтвердили ранние представления о течении гидролиза простых эфиров енолов через стадию гидратации этиленовой связи, позволили в значительной мере детализировать эту схему и показали, что аналогичный механизм может быть распространен на гидролиз сложных эфиров енолов, при обсуждении которого, до последнего времени, использовали схемы нуклеофильного замещения у карбонильной группы.

Немногочисленные данные о щелочном омылении енолацилатов свидетельствуют о том, что эта реакция близка по механизму, но не идентична щелочному гидролизу алкиловых эфиров.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	2272
2. Место разрыва связей при гидролизе . . . . .	2275
3. Кислотный гидролиз простых эфиров . . . . .	2277
4. Кислотный гидролиз сложных эфиров . . . . .	2283
5. Переэтерификация (винильный обмен) . . . . .	2288
6. Гидролиз эфиров, катализируемый солями ртути . . . . .	2292
7. Щелочной гидролиз сложных эфиров . . . . .	2293

### 1. Введение

В основе современного учения о равновесии и кинетике химических реакций лежат классические исследования Меншуткина, проведенные еще в прошлом веке. Объектом этих исследований было образование и гидролиз эфиров. 50 лет спустя Поляны и Сабо с помощью  $O^{18}$  определили место разрыва связей при гидролизе эфиров карбоновых кислот. Эта работа стала классическим примером использования метода меченых атомов для выяснения механизма реакций. С тех пор еще многие исследователи, в том числе и ряд выдающихся химиков нашего времени, приняли участие в изучении деталей механизма этериификации и гидролиза эфиров. Неудивительно поэтому, что омыление, переэтериификация и образование эфиров относятся к процессам наиболее полно и подробно изученным как в препаративном, так и в теоретическом отношении.

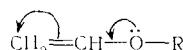
Сказанное верно лишь наполовину, если речь идет об эфирах своеобразного строения, в которых эфирный атом кислорода расположен рядом с этиленовой связью. Это  $\alpha$ , $\beta$ -алкениловые эфиры, которые часто называют также эфирами енолов, а сложные эфиры — енолацилатами или карбоксилатами. В исследовании химии этой группы эфиров преобладала практическая направленность, а механизму их превращений уделяли мало внимания. До последнего времени в литературе имелись

лишь очень скучные сведения о кинетике гидролиза виниловых эфиров, а прямые данные о месте разрыва связей совершенно отсутствовали. При обсуждении механизма гидролитического распада этих соединений авторы ограничивались аналогией с хорошо изученными процессами при участии соответствующих алкиловых эфиров<sup>1, 2, 3</sup>.

Интерес к механизму превращений  $\alpha$ ,  $\beta$ -алкениловых эфиров стал проявляться в конце 50-х годов, когда интенсивное развитие теории полимеризации выдвинуло на первый план проблему зависимости реакционной способности мономеров от их строения. Изучение механизма гидролиза виниловых эфиров с этой точки зрения за последнее десятилетие продвинулось настолько, что контуры основных закономерностей уже обозначились. Подведение итогов поэтому можно считать своевременным. Обобщения, сделанные на этой основе, представляют интерес и для теории других реакций рассматриваемых соединений.

Подробно изученные химические свойства  $\alpha$ ,  $\beta$ -алкениловых эфиров, описанные в обзорной литературе и монографиях<sup>1-7</sup>, говорят о сходном поведении простых и сложных эфиров этого типа в реакциях с кислотными реагентами и о высокой реакционной способности их этиленовой связи в реакциях электрофильного присоединения, которое следует правилу Марковникова.

Активация двойной связи находит объяснение в сопряжении  $\pi$ -электронов с неподеленными парами электронов эфирного атома кислорода:



Согласно расчетам Уэланда, энергия сопряжения в метилвиниловом эфире равна 3,6 ккал/моль<sup>8</sup>. В соответствии с этим сигнал  $\beta$ -атомов водорода винильной группы в спектрах протонного магнитного резонанса (ПМР) эфиров енолов смешен в сторону более сильного поля по сравнению с сигналом атомов водорода этиленовой группы простых олефинов<sup>9</sup>, а частота неплоских деформационных колебаний группы  $=\text{CH}_2$ \* в ИК спектре эфиров енолов ниже, чем в алкенах<sup>10</sup>.

ТАБЛИЦА 1

## Спектральные данные, характеризующие поляризацию двойной связи

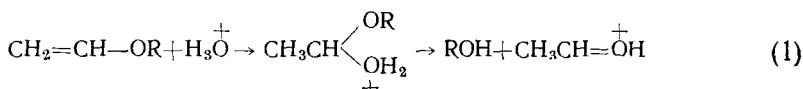
Соединение	Химический сдвиг $\delta$ $\beta$ -атомов водорода в спектре ПМР	Ссылки на литературу	Частоты неплоских деформационных колебаний группы $\text{CH}_2$ в ИК спектрах ( $\text{cm}^{-1}$ ) по данным <sup>10</sup>
Этилен	5,33	14	—
Пролилен	4,96	14	912
Метилвиниловый эфир	4,05	9	811
Винилацетат	4,67	12	870
Изопропенилацетат	4,62	13	
Винилбензоат	4,75	13	870
Метилвинилкетон	6,09	14	955

В енолацилатах сопряжение винильной группы с эфирным кислородом должно быть ослаблено за счет влияния электроноакцепторной карбонильной группы. О том, насколько это уменьшает поляризацию этиленовой связи, можно судить по спектральным данным, приведенным в табл. 1.

\* По изменению этой величины можно судить об изменении  $\pi$ -заряда на атоме углерода<sup>11</sup>.

Они говорят о том, что в алкенилкарбоксилатах связь  $C=C$  поляризована слабее, чем в метилвиниловом эфире, но сильнее, чем в пропилене. Следовательно, сопряжение эфирного кислорода с этиленовой связью продолжает играть заметную роль.

Простые эфиры енолов устойчивы в щелочных средах, но легко гидролизуются в слабокислых и даже нейтральных водных растворах, чем резко отличаются от диалкиловых эфиров. Например, скорость кислотного гидролиза винилэтилового эфира в  $10^{13}$  раз больше, чем диэтилового<sup>15</sup>. Ускорение гидролитического распада простых эфиров при введении этиленовой связи в  $\alpha$ -положение к кислороду было отнесено за счет гидратации группы  $C=C$ , предшествующей расщеплению связей в эфире, как показано на схеме (1):



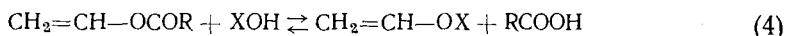
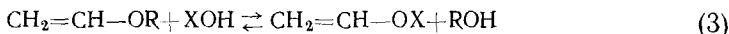
Гидролиз  $\alpha,\beta$ -алкенилацилатов, так же как и сложных эфиров насыщенных спиртов, катализируют и кислоты и щелочи. Скорости кислотного и щелочного омыления алкенил- и алкилацилатов отличаются не более чем на два порядка. Вместе с внешним сходством в стехиометрии реакции, которую для гидролиза виниловых эфиров можно представить уравнением (2):



одинаковое отношение к катализу послужило основанием считать, что в гидролизе ацилатов введение этиленовой группы в  $\alpha$ -положение к эфирному О не изменяет механизма реакции<sup>1-3</sup>. Это правдоподобное предположение, вероятно, и явилось причиной того, что механизм гидролиза сложных  $\alpha, \beta$ -алкениловых эфиров почти не подвергался экспериментальному изучению до последнего времени.

Однако в молекуле алкенилкарбоксилатов два реакционных центра — карбонильная и винильная группы. Последняя, как было показано выше, активирована соседством с кислородом, следовательно, гидролиз енол-ацилатов может идти по крайней мере двумя путями: через стадию электрофильного присоединения по связи  $C=C$ , или нуклеофильного — по связи  $C=O$ . О осуществление того или иного механизма будет зависеть в значительной степени от условий реакции, в частности, от кислотности среды. В щелочной среде, в которой простые эфиры енолов пассивны, действительно наиболее вероятна первичная атака гидроксильных ионов на карбоксильную группу. В кислых растворах не менее вероятной становится атака протонов на нуклеофильную винильную группу.

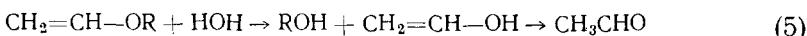
Как простые, так и сложные  $\alpha,\beta$ -алкениловые эфиры в безводных средах легко вступают в реакции переэтерификации (3) и (4), которые в этом случае называют также винильным обменом:



(ХОН — соединение с подвижным атомом водорода).

Реакция (3) и (4) специфически катализируют ртутные соли сильных кислот, тогда как в присутствии минеральных кислот преимущественно идет присоединение реагента XOH по этиленовой связи. Механизм этих реакций будет рассмотрен позже; здесь важно отметить следующее: 1) катализ солями ртути позволяет исключить карбонильную группу

пу из рассмотрения в качестве активного центра молекулы в реакции (4); 2) если в качестве реагента ХОН взять воду, то продукты переэтерификации окажутся идентичными продуктам гидролиза, как видно из уравнения (5):



3) катализаторы винильного обмена оказались также активными в гидролизе как простых, так и сложных винильных эфиров<sup>16, 17, 18</sup>.

Все это приводит к заключению, что в отношении кислотного и, возможно, водного гидролиза аналогия между сложными и простыми эфирами енолов оправдана не менее, чем между сложными эфирами енолов и насыщенных спиртов.

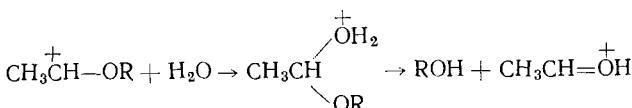
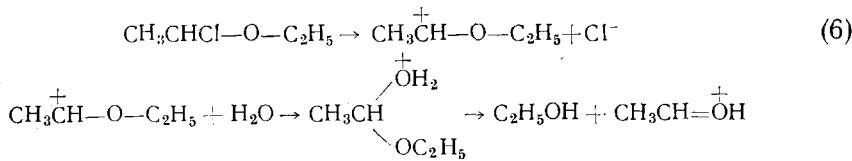
Приведенные ниже результаты исследования механизма гидролиза  $\alpha, \beta$ -алкениловых эфиров подтвердили и уточнили существовавшее представление о механизме гидролиза простых эфиров енолов и показали, что сложившееся мнение о механизме гидролиза сложных эфиров енолов ошибочно.

Изложение материала начато нами, во избежание повторений с данных о месте разрыва связей, поскольку эти сведения необходимы при обсуждении любого механизма гидролиза эфиров.

## 2. Место разрыва связей при гидролизе

При гидролизе винил-этилового, *n*-бутилового, изопропилового,  $\alpha$ -аллилового и  $\beta$ -фенилового эфиров<sup>16</sup>, а также этилового эфира 3-окси-2-циклогексенона<sup>19</sup>, в водных растворах серной кислоты, обогащенной  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ , получены спирты, не содержащие изотопа  $\text{O}^{18}$ . «Немеченные» спирты получены также при гидролизе винилизопропилового и  $\alpha$ -хлордиэтилового эфиров в нейтральных растворах, при омылении  $\alpha$ -хлордиэтилового эфира раствором карбоната натрия<sup>16</sup> и при кислотном гидролизе ацеталей<sup>20</sup>. Такой же результат получен при гидролизе винил-изопропилового и *n*-бутилового эфиров, катализируемом сульфатом ртути<sup>16</sup>. Следовательно, при гидролизе перечисленных алкениловых эфиров имеет место разрыв связи только между ненасыщенной группой и кислородом.

Для сольволиза  $\alpha$ -галоидэфиров<sup>21</sup> и ацеталей<sup>22</sup> на основании независимых данных установлен механизм, представленный схемами (6) и (7):



с промежуточным образованием полуацеталей и их распадом на карбонильные соединения и спирты. Данные, полученные с использованием  $\text{O}^{18}$ , показывают, что разрушение полуацеталей происходит путем от-

щепления алcoxильных групп, которые не теряют связи в ходе реакции со своим кислородом.

Таким образом, наблюдаемое при гидролизе виниловых эфиров образование спиртов, не содержащих кислорода из среды, может служить подтверждением схемы (1), которая предполагает промежуточное образование полуацеталей.

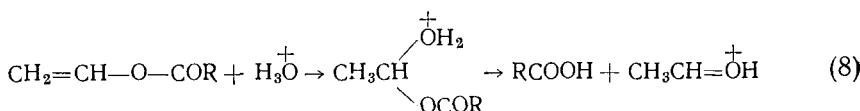
Однаковые результаты в отношении места расщепления связей при гидролизе простых виниловых эфиров со спиртовыми остатками различного строения, такими как этильная, аллильная и фенильная группы, говорит об общем характере установленной закономерности. В пользу этого свидетельствуют также данные о механизме катализируемого серной кислотой образования метил- $\alpha$ -нафтилового эфира из метанола- $O^{18}$  и  $\alpha$ -нафтола, согласно которым получающийся эфир содержит кислород только из метанола<sup>23</sup>. Из этого следует, что обратная реакция кислотного распада этого эфира должна осуществляться с разрывом связи между ненасыщенной нафтильной группой и кислородом, т. е. подобно гидролизу простых виниловых эфиров.

Изучение кислотного гидролиза енолкарбоксилатов в  $H_2O^{18}$  показало, что и в этом случае реакция идет по схеме винил-кислородного разрыва. Это было установлено на примере гидролиза следующих эфиров: винилацетата в кислой и первоначально нейтральной средах<sup>17, 24</sup>, винилформиата, -пропионата, -бутират, -пеларгоната, -адипата<sup>25</sup>, - $p$ -метоксибензоата, -изо-пропенилацетата, и-бензоата,  $\alpha$ -ацетоксистирола<sup>26</sup> и  $\alpha$ -метоксивинилбензоата<sup>27</sup>. То же справедливо для гидролиза винилацетата, -бензоата<sup>24</sup> и  $p$ -метокси- и  $p$ -нитро-производных последнего<sup>18</sup> при катализе сульфатом ртути.

Из приведенных данных видно, что ни замена алкильного остатка на ацильный, ни введение заместителя в  $\alpha$ -положение винильной группы не изменяют места расщепления связи при кислотном гидролизе. По-видимому, место разрыва связей обусловлено, в первую очередь, наличием этиленовой связи рядом с эфирным атомом кислорода.

Разрыв связи между винильной группой и кислородом при гидролизе енолацилатов согласуется с представлением о том, что в присутствии электрофильных реагентов активным реакционным центром является не карбонильная, а винильная группа<sup>17, 24, 27</sup>, так как для сольволитических процессов по карбонильной группе характерно ацил-кислородное расщепление<sup>28, 29</sup>. Этот вывод подтверждается еще и тем, что сульфат ртути — специфический катализатор электрофильного присоединения по кратным углерод-углеродным связям — значительно ускоряет гидролиз енолацилатов (как будет показано позже), не изменяет места разрыва связей.

На этом основании для кислотного гидролиза сложных эфиров енолов был предложен такой же механизм, как и для гидролиза простых алкениловых эфиров<sup>17, 24</sup> [см. схему (1)], т. е. механизм гидратации этиленовой связи (схема 8), подтвержденный позже кинетическими данными:



Предварительное присоединение по этиленовой связи подтверждено на примере реакции 1-метоксивинилбензоата с  $C_6H_5CO^{18}O^{18}H$  без добавки минеральной кислоты. При этом  $O^{18}$  поровну распределяется между обоими продуктами реакции — метилацетатом и бензойным ангидри-

дом<sup>30</sup>. Винил-кислородный разрыв связей установлен также при обмене ацетатных групп между винилацетатом и уксусной кислотой в присутствии сульфата ртути<sup>31</sup>.

Простые эфиры енолов, как указано выше, устойчивы в присутствии оснований, но простые эфиры нитрофенолов довольно легко подвергаются гидролизу и переэтерификации в концентрированных растворах щелочи. На примере щелочного гидролиза 2,4-динитрофенетола, меченого  $O^{18}$  в эфирной группе, и реакции 2,4-динитроанизола с  $C_2H_5O^{18}H$  было установлено, что алкильные радикалы в ходе реакции не теряют связи со своим атомом кислорода, т. е. наблюдается разрыв связи только между арильной группой и кислородом<sup>32</sup>.

При щелочном омылении сложных виниловых эфиров, как видно из данных, приведенных в табл. 2, в образующиеся соли карбоновых кислот переходит лишь часть эфирного кислорода<sup>17, 18, 33, 34</sup>.

ТАБЛИЦА 2

Относительное \* содержание  $O^{18}$  в карбоксиле кислоты, образующейся при щелочном омылении сложных виниловых эфиров в системах:

I — немеченный эфир +  $H_2O^{18}$ ; II — эфир, меченный  $O^{18}$  по обоим атомам кислорода +  $H_2O$ ; III — эфир, меченный  $O^{18}$  по кислороду группы  $C—O—C + H_2O^{**}$

Виниловый эфир	Система			Теоретическое содержание $O^{18}$ при разрыве связи					
	I	II	III	ацил-кислород			винил-кислород		
				I	II	III	I	II	III
Ацетат	0,32—0,36	0,49—0,50	0,30						
Бензоат	0,39—0,42	0,49	0,34						
Анизат	0,48—0,52	—	0,25	0,50	0,50	0,00	0,00	1,00	1,00
<i>p</i> -Хлорбензоат	—	—	0,18						
<i>p</i> -Нитробензоат	0,45	—	0,28						

\* За единицу принято содержание  $O^{18}$  в исходном меченному соединении.

\*\* Эти эфиры готовились действием соответствующих ацилхлоридов на хлормеркурацетальдегид  $O^{18}$ . На примере винилацетата подтверждено, что метка входит только в эфирный атом кислорода<sup>35</sup>.

В то же время эфиры, выделенные из реакционной смеси при неполном гидролизе, сохраняют свой исходный изотопный состав. Это указывает на отсутствие изотопного обмена эфира со средой в ходе реакции и объяснить полученные данные можно только смешанным механизмом гидролиза, при котором осуществляется разрыв связей атома кислорода как с ацильной, так и с винильной группой.

Более подробно вопрос о механизме щелочного омыления енолацилатов будет рассмотрен позже в связи с кинетическими данными. Здесь следует отметить только, что механизм щелочного гидролиза винилацетата и винилбензоата существенно отличается от механизма щелочного гидролиза этиловых эфиров тех же кислот, так как при омылении последних наблюдается только ацил-кислородное расщепление связей<sup>29</sup>.

### 3. Кислотный гидролиз простых эфиров

После первых систематических исследований, выполненных в лаборатории Скрабала<sup>36—39</sup> и имевших целью получение количественных данных о скорости гидролиза эфиров самого разнообразного строения, изучение кинетики гидролиза  $\alpha, \beta$ -алкениловых эфиров развивалось по трем направлениям: 1) выяснение характера катализа (специфический или общий кислотный катализ); 2) определение кинетического изотоп-

ного эффекта растворителя; 3) установление зависимости кинетических параметров реакции от строения субстрата.

При катализе минеральными кислотами гидролиз  $\alpha,\beta$ -алкениловых эфиров описывается уравнением первого порядка с константами скорости, пропорциональными концентрации катализатора<sup>40-46</sup>. Исключение составляет гидролиз фурана и 2,5-диметилфурана, в кинетическое уравнение которых входит кислотность  $h_0$ <sup>47</sup>. Следует отметить, что в опытах с циклическими эфирами концентрация кислоты была порядка нескольких молей в литре, а в опытах с эфирами линейного строения она не превышала  $1 \cdot 10^{-2} M$ , т. е. была ниже той границы, за которой разница между  $C_{H+}$  и  $h_0$  становится ощутимой. Скорость реакции сильно зависит от состава растворителя, она уменьшается при добавке диоксана<sup>40</sup> или этанола<sup>47</sup> к водным растворам. Изменение скорости гидролиза винилизопропилового и *n*-бутилового эфиров с изменением концентрации воды в водо-диоксановых растворах от 3 до 22 моль/л<sup>44</sup> имеет вид кривой с минимумом в области 10 моль/л  $H_2O$ , характерной для изменений  $h_0$  с изменением состава среды<sup>48</sup>.

Температурные изменения констант скорости отвечают уравнению Аррениуса<sup>40, 43-45</sup>. Найденные по нему активационные параметры приведены в табл. 3. Значения  $\Delta S^\neq$ , как видно из табл. 3, изменяются от +4 до -28 э. е., при этом они линейно связаны со значениями энергии активации (из общей закономерности выпадает только метилизопропениловый эфир). Известно, что такой компенсационный эффект наблюдается, если взаимодействие субстрата с растворителем вносит существенный вклад в активационные параметры реакции<sup>49</sup>. Изменения величины  $\Delta S^\neq$  при этом условии уже не могут служить критерием изменения механизма кислотного катализа.

Гидролиз винилэтилового<sup>44</sup>, изопропенилметилового<sup>43</sup> эфиров и 2-этокси-1-циклогентенкарбоновой кислоты (ЭЦК)<sup>46</sup> в буферных смесях с переменными концентрациями недиссоциированных кислот показало, что эта концентрация входит в кинетическое уравнение реакции, т. е. что гидролиз простых эфиров енолов подвержен общему кислотному катализу. Каталитические константы исследованных доноров протонов приведены в табл. 4.

Значения  $k_{H+}$ , приведенные в табл. 4, удовлетворяют уравнению Бренстеда с  $\alpha=0,45$  для винилэтилового<sup>44</sup> и  $\alpha=0,50$  для изопропенилметилового и винилизопропилового эфиров<sup>43</sup>.

Общий кислотный катализ остался незамеченным Скрабалом с сотр., так как эти авторы изменяли концентрацию только одного из компонентов буферной смеси и увеличение концентрации недиссоциированной уксусной кислоты было пропорционально увеличению концентрации  $H_3O^+$ . Пересчет данных Скрабала, выполненный в<sup>44</sup> и<sup>43</sup>, привел к хорошему совпадению величин  $k_{H_3O^+}$  в водных растворах, полученных разными авторами, как видно из табл. 4.

Общий кислотный катализ в гидролизе простых эфиров енолов однозначно свидетельствует о лимитирующем скорость процесса переходе протона от катализатора к субстрату<sup>43</sup> в согласии со значительным замедлением реакции в  $D_2O$  (см. табл. 3).

В связи с этим следует отметить, что пересмотр теории изотопного эффекта растворителя, закончившийся в начале 60-х годов, показал, что ни величина  $k_{H_2O} : k_{D_2O}$ , ни форма зависимости скорости реакции от атомной доли дейтерия в растворителе не могут служить, как полагали до этого, однозначным критерием механизма реакции кислотно-основного катализа<sup>50-52</sup>. Однако при наличии независимых данных о кинетической роли стадии перехода протона, результаты определения скорости реак-

ТАБЛИЦА 3

Кинетические характеристики гидролиза  $\alpha$ ,  $\beta$ -алкениловых эфиров при катализе минеральными кислотами

№№ п.п.	Субстрат	Катализатор, растворитель	$k_{25^\circ}$ , л/моль сек	$k_{\text{отн.}}^*$	$E \neq$ , ккал/моль	$\Delta S \neq$ , э. е.	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}}$	Ссылка на литературу
1	Винил- <i>трем</i> -бутиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,386	7,3	—	—	—	42
2	Винил-изопропиоловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,156	3,0	—	—	—	42
		90% диоксан + $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	0,160 4,45	— 2,4	17,6 14,0	—6,0 —10,7	—	45 43
3	Винил-этиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,053	1	—	—	—	42
		40% диоксан + $\text{HCl}$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	0,34 2,43	— —	17,9 14,4	—2,6 —11,1	—	40 44
		$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	1,87	(1)	15,2	—8,2	—	43
4	Винил-изобутиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,041	0,8	—	—	—	42
		$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	2,25	(1,2)	15,9	—5,7	—	43
5	Винил- <i>n</i> -бутиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,037	0,7	—	—	—	42
		80% диоксан + $\text{HCl}$ 40% диоксан + $\text{HCl}$	0,22 0,37	— —	19,7 19,0	—	—	40 40
		90% диоксан + $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	0,026 2,00	— (1,06)	21,3 16,2	+3,9 —4,9	2,8	45 43
6	Дивиниловый эфир	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	0,008	0,004	—	—	—	45
7	Винил-2-этилбутиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,023	0,64	—	—	—	42
8	Винилбензиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,0081	0,15	—	—	—	42
9	Винил-3-хлорэтиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	0,0044 0,465	0,08 (0,09)	— 16,6	—	—	42 43
10	ЭЦК	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	37	(20)	14,2	—14,2	2,9	46
11	Моновиниловый эфир диэтиленгликоля	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	0,40	(0,22)	10,1	—28,3	3,3	41
12	2,3-Дигидропиран	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	0,27	(0,15)	14,7	—14,7	—	43
13	2,5-Диметилфуран	$\text{H}_2\text{O} + \text{HClO}_4$	0,0003	(1·10 <sup>-4</sup> )	—	—	1,7	47
14	Винилформиат	80% диоксан + + $\text{H}_2\text{SO}_4$	7·10 <sup>-4</sup>	0,013	15,8	—24,5	0,84	25
15	<i>n</i> -Пропенилэтиловый эфир	80% диоксан + + $\text{HClO}_4$	0,0092	0,17	—	—	—	42
16	<i>n</i> -Бутенилэтиловый эфир	То же	0,0091	0,17	—	—	—	42
17	Изобутенилэтиловый эфир	» »	0,0009	0,017	—	—	—	42
18	$\beta$ -Хлорвинилэтиловый эфир	» »	8·10 <sup>-5</sup>	0,0015	—	—	—	42
19	Изопропенилметиленовый эфир	$\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	970	(515)	13,6	—1,4	—	43
20	Изопропенилэтиловый эфир	80% диоксан + + $\text{CH}_3\text{COOH}$ + + $\text{CH}_3\text{COONa}$	10000**	—	—	—	—	42

\* За единицу принята скорость гидролиза винилэтилового эфира в 80%-ном водном диоксане или в водном растворе.  $k_{\text{отн.}}$  в водных растворах приведены в скобках.

\*\* Константа скорости завышена не менее чем в 100 раз, так как не учтено катализитическое действие недиссоциированной уксусной кислоты<sup>43</sup>.

ции в  $D_2O$  и ее смесях с  $H_2O$  в определенных условиях, в частности при  $k_{H_2O} : k_{D_2O} \geq 2$ , все же позволяют судить о строении переходного комплекса и о перемещении протона относительно координаты реакции<sup>51, 53</sup>. Максимальная величина изотопного эффекта для реакций с медленным

ТАБЛИЦА 4

**Катализитические константы различных доноров  
протонов в водных растворах при 25°**

Субстрат	Донор $H^+$	$k_{\text{на}}, \text{л}/\text{мол. сек}$	Ссылки на литературу
Винилэтиловый эфир	$H_3O^+$	2,13	44
		1,89	43
		2,35*	43
	$HCOOH$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	44
	$CH_3COOH$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	44
		$2,8 \cdot 10^{-3}$	43
	$H_3O^+$	4,43	43
	$CH_3COOH$	$8,6 \cdot 10^{-3} *$	
	$H_3O^+$	970	43
	$H_2PO_4^-$	0,16	43
Изопропенилметиоловый эфир	$HCO_3^-$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	43
	$H_2O$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	43
	$H_3O^+$	0,22	46
	$ClCH_2COOH$	0,0026	46
2-Этокси-1-цикlopентенкарбоновая кислота (ЭЦК)			

\* Пересчитано по данным Скрабала см.<sup>43</sup>.

перемещением протона от  $H_3O^+$  равна 3,6; она достигается в тех случаях, когда в переходном состоянии протон взаимодействует с одинаковой силой как с молекулой воды, которую покидает, так и с нуклеофильным центром субстрата<sup>53</sup>. Такой структуре переходного состояния отвечает значение параметра  $\alpha$  в уравнении Бренстеда, равное 0,5<sup>54</sup>. Этот же параметр может быть найден из формы зависимости скорости реакции от атомной долидейтерия в растворителе с помощью уравнения (9)<sup>43, 44, 55</sup>:

$$\frac{k_n}{k_H} = \frac{(1 - n + nl^{1+\alpha})^2 \cdot (1 - n + l^{1+2\alpha} n k_D : k_H)}{(1 - n + nl)^3} \quad (9)$$

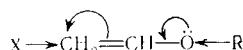
где  $n$  — атомная долядейтерия и  $l$  — коэффициент обмена иона лиония  $L_3O^+$ , равный 0,67<sup>55</sup>. Для гидролиза винилэтилового<sup>44</sup> и 2-хлорэтилового<sup>43</sup> эфиров параметр  $\alpha$  был найден этим способом и оказался равным 0,6 и 0,5 соответственно, в хорошем согласии с величиной, найденной из уравнения Бренстеда.

При переходе протона от муравьиной кислоты к винилэтиловому эфиру  $k_{HCOON} : k_{HCOOD} = 6,8$  вместо 2,95 при катализе ионами гидроксония<sup>44</sup>. В случае гидролиза ЭЦК изотопный эффект увеличивается с 2,9 при катализе  $H_3O^+$  до 8,0 при катализе протонами карбоксильной группы самого субстрата<sup>46</sup>. Согласно современным представлениям эти факты объясняются тем, что наблюдаемое влияние замены H на D в растворе складывается из двух противоположно направленных изотопных эффектов: первичного, который ведет к замедлению реакции в  $D_2O$ , и вторичного — ускоряющего процесс. Вторичный изотопный эффект отсутствует, если донор протонов содержит только один подвижный атом H<sup>53, 56, 57</sup>.

Общий кислотный катализ в гидролизе простых эфиров енолов говорит против первичной атаки  $H^+$  на атом кислорода, для которой характерно быстрое установление прототропного равновесия и специфический катализ. Примерами реакции такого типа могут служить гидролиз ацеталей<sup>58</sup> и алкиловых эфиров карбоновых кислот<sup>29</sup>.

Дальнейшим подтверждением первичной атаки протонов на непредельную группу служит изменение реакционной способности простых эфиров енолов при кислотном гидролизе в зависимости от их строения. Имеющиеся кинетические данные представлены в табл. 3. Они показывают, что электронодонорные заместители у атома кислорода ускоряют реакцию (эфиры 1—9 табл. 3), но такие же заместители у  $\beta$ -атома углерода винильной группы замедляют ее (эфиры 15—18, табл. 3). В обоих случаях изменения констант скорости гидролиза с изменением строения субстрата описываются уравнением Гамметта — Тафта в форме  $\lg k/k_0 = -\sigma^* \rho^*$ <sup>42</sup>. Такая форма уравнения говорит о преобладающем влиянии полярных факторов. Для заместителей у атома кислорода  $\rho^* = -2,8$ , для заместителей у  $\beta$ -атома углерода винильной группы  $\rho^* = +1,5$ .

Приведенные выше данные нельзя объяснить, исходя из предположения о первичной атаке протонов на атом кислорода, так как в этом случае направление влияния заместителей не зависело бы от их положения в молекуле. Влияние заместителей свидетельствует о том, что среди факторов, определяющих реакционную способность эфиров енолов в электрофильных средах, первостепенная роль принадлежит сопряжению  $p$ -электронов атома кислорода с  $\pi$ -электронами двойной связи. Электронодонорные заместители у кислорода способствуют этому сопряжению и ускоряют реакцию, но в  $\beta$ -положении винильной группы они препятствуют сопряжению и замедляют гидролиз.



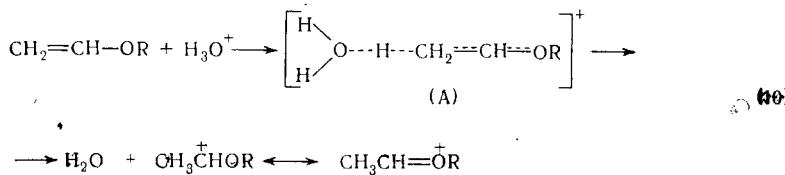
С этой точки зрения понятно замедление гидролиза дивинилового эфира, по сравнению с винилэтиловым, удивившее в свое время Скрабала. Каждая из винильных групп дивинилового эфира играет роль электроноакцепторного заместителя по отношению к другой и ослабляет ее сопряжение с кислородом. Сравнение констант скорости гидролиза винилэтилового и дивинилового эфиров, а также винилэтилового эфира и винилформиата показывает, что винильная группа оказывает более сильное замедляющее действие, чем карбонильная, причем первая замедляет реакцию в 240, а вторая только в 80 раз. Аллильная и бензильная группы также оказывают тормозящее действие, однако значительно более слабое, чем винильная. Этилвиниловый эфир реагирует приблизительно в 10 раз быстрее 2-хлорэтилового, но в 700 раз быстрее этил- $\beta$ -хлорвинилового. В первом случае проявляется индуктивный эффект хлора при этиленовой связи, во втором — более значительным становится эффект сопряжения свободных пар электронов хлора с  $\pi$ -электронной системой. Хлор играет роль донора электронов и затрудняет сопряжение электронов кислорода с двойной связью.

Не только кинетические, но и другие физико-химические данные говорят о том, что электрофильные реагенты атакуют двойную связь, а не кислород. Так, результаты исследования диэлектрической проницаемости растворов хлорного олова в инертных растворителях свидетельствуют об образовании комплексов двух разных типов при добавлении фурана, 2-метилфурана и тиофена или насыщенных аналогов этих соединений.

нений<sup>59</sup>. В первом случае это комплексы с участием группы C=C, во втором — с участием атомов кислорода или серы. На примере комплексов тиофена с хлорным оловом этот вывод подтвержден данными их спектроскопии<sup>60</sup>.

Аналогичное исследование с простыми виниловыми эфирами не удалось, так как в присутствии хлорного олова эти соединения быстро полимеризовались<sup>59</sup>. Однако сам факт полимеризации говорит об активации двойной связи, т. е. о взаимодействии комплексообразователя с этим реакционным центром.

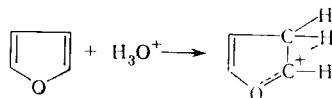
Приенные выше данные служат убедительным обоснованием принятого в настоящее время механизма кислотного гидролиза  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных эфиров, согласно которому в первой, определяющей скорость, стадии реакции происходит переход протонов от катализатора к  $\beta$ -атому углерода винильной группы с образованием ионов карбония<sup>41-47</sup> (схема 10):



В переходном комплексе (A) протон занимает среднее положение между молекулами воды и субстрата.

Частично оксониевый характер образующихся ионов, т. е. стабилизация их за счет взаимодействия *p*-электронов кислорода с положительным центром делает понятными важную роль сопряжения и высокую реакционную способность эфиров енолов в присутствии электрофильных реагентов. В исходном состоянии сопряжение  $\pi$ -электронов кратной связи с *p*-электронами кислорода ведет к локализации отрицательного заряда на  $\beta$ -атоме углерода винильной группы. Соответствующее повышение энергии исходного состояния недавно было подтверждено экспериментально при определении термодинамических характеристик исходного и переходного состояний кислотного гидролиза винилэтилового эфира<sup>61</sup>. Результаты этой работы дали возможность построить энергетический профиль реакции. Наличие отрицательного заряда на углероде винильной группы облегчает атаку протонов и образование переходного состояния, приближающегося по структуре к  $\sigma$ -, а не к  $\pi$ -комплексу. С другой стороны, возможность смещения электронов кислорода на свободные *p*-орбиты соседнего атома углерода ионов карбония ведет к делокализации положительного заряда, что увеличивает устойчивость ионов и дает энергетически выгодным указанный путь реакции.

В производных циклического винилового эфира — фурана сопряжение неподеленных пар электронов кислорода с  $\pi$ -электронами кольца не ведет к локализации отрицательного заряда и повышению энергии исходного состояния в силу ароматичности возникающей системы. Образование ионов карбония:

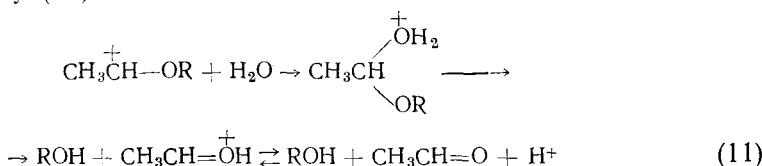


сопровождается потерей ароматичности и уменьшением энергии сопряжения. Эти причины объясняют повышенную устойчивость производных фурана в кислотном гидролизе по сравнению с другими виниловыми

эфирами, в том числе 2,3-дигидропираном<sup>43</sup>. Напротив, повышенная реакционная способность изопропениловых эфиров, по сравнению с виниловыми, находит объяснение в повышении устойчивости карбониевых ионов с увеличением разветвленности углеродной цепи у положительного центра. Карбониевые ионы такого же строения, как при гидролизе эфиров енолов, образуются при гидролизе ацеталей<sup>58</sup>. В согласии с этим между константами скорости обеих реакций при аналогичных структурных изменениях субстрата найдена линейная зависимость<sup>43</sup>.

Кинетические данные не могут дать информации о дальнейшем ходе реакции, так как определяющей скорость является первая стадия. Восполнить отчасти этот пробел помогает использование изотопов.

При проведении гидролиза винилэтилового эфира в D<sub>2</sub>O образующийся ацетальдегид содержал только один атом дейтерия, что говорит о необратимости перехода протона<sup>44</sup> и о том, что дальнейшее превращение карбониевых ионов происходит быстрее, чем изотопный обмен водорода в них\*. По аналогии с гидролизом ацеталей, а также на основании результатов исследования механизма кислотной гидратации олефинов<sup>65</sup>, стирола<sup>66</sup>, ацетиленовых эфиров и сульфидов<sup>67-69</sup> \*\* трудно сомневаться в том, что ионы карбония подвергаются нуклеофильной атаке водой и превращаются в протонированную форму полуацеталей, распадающихся на альдегид и спирт. Образование спиртов, не содержащих кислорода из среды, при гидролизе как алкениловых эфиров, так и ацеталей подтверждает схему (11):



Интересно, что даже в случае винилаллилового эфира стабилизация карбониевого иона за счет присоединения воды оказывается более выгодной, чем разрыв аллил-кислородной связи с образованием альдегида, сохраняющего кислород субстрата. Из этого можно сделать вывод, что ион CH<sub>3</sub>CH—O—CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> более устойчив, чем аллил-катион.

Схемы (10) и (11), обоснованные результатами кинетических и изотопных исследований, подтверждают и детализируют представления о механизме гидролиза простых эфиров енолов, возникшие благодаря химической интуиции более 30 лет назад. Теперь это — один из немногочисленных примеров, когда удалось достаточно подробно и надежно охарактеризовать строение переходного комплекса в стадии, определяющей скорость реакции.

#### 4. Кислотный гидролиз сложных эфиров

В литературе имеются кинетические данные, относящиеся к кислотному гидролизу эфиров четырех структурных типов: виниловые и изопропениловые эфиры алифатических и бензойных кислот. Выше было указано, что изменение строения енолацилатов не приводит к изменению места разрыва связей, которое соответствует замещению аниона карбоновой кислоты на гидроксил.

\* О быстром обмене водорода связей C—H в карбониевых ионах см. работы Сеткиной и Курсанова<sup>62, 64</sup>.

\*\* Для всех перечисленных реакций доказано, что определяющим скорость реакции является переход H<sup>+</sup> от катализатора к субстрату с промежуточным образованием ионов карбония.

Так же, как и в случае простых эфиров, кислотный гидролиз сложных эфиров енолов описывается уравнением 1-го порядка, но происходит в несколько более жестких условиях<sup>25, 26, 45, 70</sup>. Константы скорости гидролиза алкениловых эфиров алифатических кислот в водно-диоксановых растворах линейно зависят от аналитической концентрации минеральной кислоты. В кинетическое уравнение гидролиза винил- и изопропенил-бензоатов вместо  $C_{H+}$  входит кислотность  $h_0^{26, 45}$ . Вопрос о наличии специфического или общего кислотного катализа не изучался. Постоянство наблюдаемых констант скорости во времени, т. е. при накоплении карбоновой кислоты в реакционной смеси, можно объяснить или отсутствием общего катализа, или малыми величинами катализитических констант образующихся кислот по сравнению с  $k_{H_2O^+}$ .

Температурные изменения констант скорости во всех случаях подчи-нялись уравнению Аррениуса. Кинетические характеристики гидролиза изученных соединений приведены в табл. 5 и 6.

ТАБЛИЦА 5  
Кинетические характеристики гидролиза  $\alpha$ ,  $\beta$ -алкениловых эфиров алифатических кислот в водно-диоксановых растворах

Субстрат	Катализатор, растворитель	$k_{80^\circ} \cdot 10^3$ , л/моль. сек.	$k^*$ отн.	$E^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. е.	$\frac{k_{H_2O}}{k_{D_2O}}$	Ссылка на литературу
Винилформиат	80% диоксан + $H_2SO_4$	35,5	18,6	15,0	-24,5	0,84	25
	99% диоксан + $H_2SO_4$	36,7	19,2	13,6	-29,5	1,0	25
Винилацетат	80% диоксан + $H_2SO_4$	4,19	2,19	17,8	-21,0	0,74	45
	99% диоксан + $H_2SO_4$	1,91	1,0	12,1	-39,6	1,22	45
Винилпропионат	50% диоксан + $HCl$	5,57	2,9	16,2	-25,2*	—	70
	80% диоксан + $H_2SO_4$	1,59	0,83	16,9	-25,8	—	45
	50% диоксан + $HCl$	3,71	1,9	13,9	-32,5*	—	70
Винилбутират	80% диоксан + $H_2SO_4$	0,81	0,42	17,5	-25,1	0,70	45
	99% диоксан + $H_2SO_4$	0,62	0,32	13,8	-32,5	1,3	45
	50% диоксан + $HCl$	2,43	1,2	15,5	-28,9*	—	70
Винилмонохлорацетат	80% диоксан + $H_2SO_4$	1,43	0,75	14,8	-31,7	—	45
Виниладипат	80% диоксан + $H_2SO_4$	0,90	0,47	18,5	-22,0	—	45
Винилфенилацетат	80% диоксан + $H_2SO_4$	0,71	0,37	19,1	-17,4	—	45
Винилтритметилацетат	50% диоксан + $HCl$	0,41	0,21	23,4	-9,6	—	70
Изопропенилацетат	80% диоксан + $H_2SO_4$	1,33	0,70	18,9	-11,7	0,78	26
	50% диоксан + $HCl$	4,68	2,45	17,5	-21,9	—	70
	98% диоксан + $H_2SO_4$	1,85	0,97	20,0	-16,8	1,06	26
$\alpha$ -Ацетоксистирол							

\* За единицу принята скорость гидролиза винилацетата в 99% водном диоксане.

ТАБЛИЦА 6

**Кинетические характеристики гидролиза винил- и изопропенилбензоатов в 99%-ном диоксане при 80° и катализе серной кислотой**

Субстрат	$k \cdot 10^3$ , л/моль. сек.	$k_{\text{отн.}}^*$	$E^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. е.	$\frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{k_{\text{D}_2\text{O}}}$	Ссылка на ли- тера- туру
Виниланизат	0,76	3,5	19,4	-20,5	—	45
Винилбензоат	0,22	1	17,8	-27,0	1,5	45
Винил- <i>p</i> -фторбензоат	0,17	0,8	18,6	-25,3	—	45
Винил- <i>p</i> -хлорбензоат	0,42	0,55	21,4	-18,1	—	45
Винил- <i>m</i> -нитробензоат	0,03	0,013	29,0	-3,1	—	45
Изопропениланизат	28,8	130	16,1	-22,4	—	26
Изопропенилбензоат	13,4	60	19,2	-15,1	2,0**	26
Изопропенил- <i>p</i> -хлорбензоат	8,2	37	20,4	-12,5	—	26
Изопропенил- <i>m</i> -нитробензонат	2,0	9	—	—	—	26
Изопропенил- <i>p</i> -нитробензоат	2,5	11	22,8	-7,9	—	26

\* За единицу принята константа скорости гидролиза винилбензоата в 99% диоксане.

\*\* В 90% диоксане  $k_{\text{H}_2\text{O}} : k_{\text{D}_2\text{O}} = 1,80$ .

Так же как и при гидролизе простых эфиров енолов, в изменениях энергии и энтропии активации имеет место компенсационный эффект. Экспериментальные точки на графике  $\Delta S = f(E)$  для винилбензоатов, эфиров алифатических кислот и изопропенилбензоатов ложатся на три параллельные прямые, расположенные снизу вверх в указанном порядке. Из общей закономерности выпадают только винилформиат и изопропенилацетат.

В рядах винил- и изопропенил-бензоатов электронодонорные заместители в пара- и мета- положениях бензольного кольца ускоряют, а электроноакцепторные замедляют реакцию. Исключение составляет винил-*p*-нитробензоат, реагирующий в несколько десятков раз быстрее виниланизата. Следует отметить, что в этом случае наблюдалось также отклонение от простых кинетических порядков по субстрату и катализатору. Отклонение винил-*p*-нитробензоата от общей закономерности было объяснено изменением механизма реакции. Не исключена возможность, что причиной кинетических осложнений является проявление в данном случае каталитической активности сравнительно сильной *p*-нитробензойной кислоты.

Логарифмы констант скорости гидролиза бензоатов коррелируются с константами  $\sigma$  Гамметта. Для виниловых эфиров  $\rho$  в уравнении  $\lg k/k_0 = \sigma\rho$  равно  $-1,30^{45}$ , для изопрениловых  $= 1,1^{26}$ .

Эти корреляции свидетельствуют о том, что скорость кислотного гидролиза  $\alpha, \beta$ -алкенилбензоатов определяется в первую очередь полярными факторами. Характер влияния заместителей такой же, как при кислотном гидролизе простых эфиров енолов и противоположен наблюдаемому при кислотном гидролизе алкилбензоатов<sup>71</sup>.

В ряду  $\alpha, \beta$ -алкениловых эфиров алифатических кислот скорость кислотного гидролиза уменьшается с удлинением углеводородного остатка кислотной составляющей и его разветвлением (см. табл. 5). Почти одинаковое замедление реакции при переходе от винилацетата к -пропионату и -монохлорацетату, у которых ацильные остатки сильно отличаются по полярности, но очень близки по размеру, и сильное замедление реакции при переходе к винил trimetilaцетату<sup>70</sup> говорит о том, что в кислотном гидролизе этих соединений, так же как этиловых эфиров али-

фатических кислот, основную роль играют не полярные, а пространственные факторы<sup>25, 71</sup>.

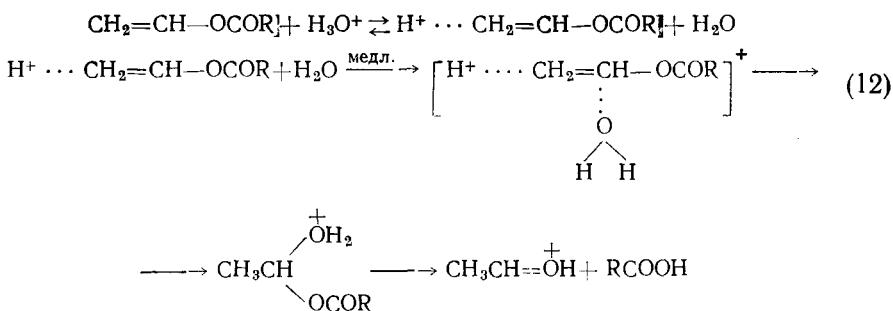
В согласии со сказанным, введение метильной группы в  $\alpha$ -положение винильной оказывает различное влияние на скорость реакции в бензоатах и эфирах алифатических кислот. Переход от винил- к изопропенилацетату сопровождается небольшим замедлением гидролиза, а такое же изменение строения в ряду бензоатов ведет к ускорению в 40—70 раз. Влияние заместителей в бензольном кольце при этом несколько ослабляется, как видно из уменьшения абсолютной величины  $\rho$  с 1,30 до 1,10<sup>26</sup>.

По-разному относятся эфиры алифатических и бензойных кислот также к замене в среде  $H_2O$  на  $D_2O$ . В первом случае знак изотопного эффекта растворителя зависит от концентрации воды в растворе.

При относительно больших концентрациях воды ( $10\text{--}20$  вес.%) в диоксане) наблюдается ускорение реакции в  $D_2O$  в  $1,2\text{--}1,4$  раза. Уменьшение содержания воды до  $1,0\text{--}2,0\%$  ведет или к исчезновению изотопного эффекта, или к небольшому замедлению реакции в  $D_2O$ . Гидролиз винил- и изопропенилбензоатов в тяжелой воде замедляется в  $1,5\text{--}2,0$  раза, причем замедляющее действие  $D_2O$  сохраняется, по-видимому, независимо от концентрации воды в растворе<sup>26</sup>.

Из приведенных данных видно, что кинетические закономерности кислотного гидролиза  $\alpha$ , $\beta$ -алкенилбензоатов и простых эфиров весьма сходны и существенно отличаются от кинетических закономерностей гидролиза алкениловых эфиров алифатических кислот (влияние заместителей, кислотности среды и изотопный эффект растворителя). На этом основании для гидролиза алкенилбензоатов предложен такой же механизм, как для гидролиза простых эфиров енолов<sup>26</sup>, с определяющим скорость реакции переходом протонов от катализатора к субстрату.

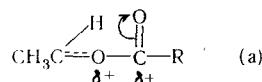
Преобладание не полярного, а пространственного влияния заместителей, ускорение реакции в  $D_2O$  и линейная зависимость скорости от аналитической концентрации минеральной кислоты при гидролизе эфиров алифатических кислот находят объяснение, если принять механизм А-2 кислотного катализа, как представлено схемой (12)<sup>28</sup>



Хотя ускорение реакции в тяжелой воде и не может служить однозначным доказательством быстрого обратимого протонирования в первой стадии реакции, но в данном случае в пользу схемы (12) говорит тот факт, что изотопный эффект растворителя (см. табл. 5) имеет такую же величину, как в ряде других реакций с установленной независимостью стадией предравновесия (сводка этих величин приведена в <sup>72</sup>). Кроме того, величины  $k_{\text{H}_2\text{O}} : k_{\text{D}_2\text{O}}$  при гидролизе эфиров алифатических кислот согласуются с результатами расчета <sup>72</sup>, выполненного исходя из теоретических представлений относительно изменения констант скорости реакций кислотного катализа в  $\text{D}_2\text{O}$ , следующих механизму А-2 <sup>52</sup>.

Замедление реакции в  $D_2O$  при низких концентрациях воды в растворе объяснено<sup>45</sup> переходом открытой формы активированного комплекса в кольчатую. Значительное снижение энергии и энтропии активации в этих условиях (см. табл. 5) согласуется с приведенным объяснением. Можно предполагать, что при концентрациях воды, равных или немного превышающих концентрацию минеральной кислоты, все молекулы воды окажутся связанными в сольватных оболочках протонов. Это создает стереохимические условия образования переходного комплекса циклического строения, так как обеспечивает подход электрофильного и нуклеофильного реагентов, связанных водородными связями, с одной и той же стороны к молекуле субстрата.

Таким образом, при кислотном гидролизе простых эфиров енолов и енолбензоатов скорость реакции лимитируется первой электрофильной стадией, ведущей к образованию ионов карбония. Пространственные факторы при таком механизме не должны сказаться на кинетике реакции, что и было найдено при гидролизе винил- и изопропенил-бензоатов. Замедление реакции при переходе от простых эфиров к бензоатам согласуется с ослаблением сопряжения  $p$ -электронов связи  $C=C$  и эфирного атома кислорода под действием карбонильной группы. Можно было ожидать, что карбонильная группа, расположенная рядом с эфирным кислородом, сделает энергетически невыгодным путь гидролиза сложных эфиров енолов через ионы карбония, так как стабилизация последних за счет смещения  $p$ -электронов кислорода к карбониевому центру привела бы к мало вероятной структуре с двумя соседними электронодефицитными атомами.



Однако, если  $R$  — бензольное кольцо, то положительный заряд на карбонильном атоме углерода в значительной мере уменьшается благодаря взаимодействию с  $\pi$ -электронами ароматической системы. Данные, подтверждающие большую устойчивость бензоил-катионов  $C_6H_5C^+=O$ , по сравнению с ацетил- и пропионил-катионами получены при изучении ИК спектров и спектров ЯМР комплексов соответствующих фторидов с льюисовскими кислотами<sup>73</sup>.

В случае алкениловых эфиров алифатических кислот уменьшение положительного заряда на карбонильном атоме углерода может осуществляться только за счет относительно слабого индуктивного эффекта и гиперконъюгации, и образование ионов типа (а) становится невыгодным, а нуклеофильность  $\beta$ -атома углерода винильной группы в исходном состоянии снижается. Вследствие этого электрофильная атака протонов в первой стадии реакции не доходит до образования новой ковалентной связи  $C—H$ . Этот процесс становится возможным лишь после, или одновременно с нуклеофильной атакой молекул воды на  $\alpha$ -атом углерода винильной группы. Таким образом, вторая, нуклеофильная стадия становится определяющей скоростью реакции, она, как указано выше, должна быть чувствительна к пространственным влияниям, так как требует выведения из плоскости объемистой ацильной и других групп, связанных с  $\alpha$ -атомом углерода, что и подтверждается экспериментально.

Подводя итоги обсуждению имеющихся в настоящее время экспериментальных данных о кислотном гидролизе как простых, так и сложных эфиров енолов, мы приходим к выводу о применимости во всех случаях донорно-акцепторной схемы механизма гидратации этиленовой связи.

При прочих равных условиях природа лимитирующей стадии следующим образом связана со строением субстрата: при наличии структурных факторов, способствующих стабилизации ионов карбония, разрыв двойной связи и образование новой связи C—H происходит в первой электрофильной стадии, которая и определяет скорость процесса. При этом первостепенная роль принадлежит факторам, благоприятствующим сопряжению  $\rho$ -электронов эфирного кислорода и этиленовой связи. Если это сопряжение подавлено, то разрыв старых и образование новых связей осуществляется при совместном действии и акцептора и донора электронов, причем лимитирующей становится нуклеофильная стадия реакции.

Распространение этих представлений на другие реакции электрофильного присоединения по этиленовой связи виниловых эфиров показывает, что строение эфира является не единственным условием, определяющим состав переходного комплекса и характер лимитирующей стадии. Так, катализируемое  $\rho$ -толуолсульфокислотой присоединение этанола к винилбутиловому эфиру, а также к винилацетату описывается уравнением второго порядка, в которое не входит концентрация нуклеофила<sup>74</sup>, что согласуется с медленным перемещением протона в обоих случаях и подтверждается замедлением реакции при замене  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ .

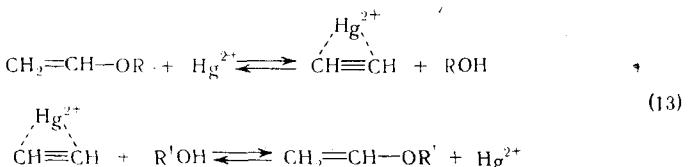
Присоединение уксусной кислоты к тем же эфирам описывается уравнением третьего порядка, включающим концентрации субстрата, катализатора и уксусной кислоты<sup>74, 75</sup>. Эти данные вместе со значительным изотопным эффектом при присоединении  $\text{CH}_3\text{COOD}$  свидетельствуют о тримолекулярном механизме реакции.

### 5. Переэтерификация виниловых эфиров (перевинилирование)

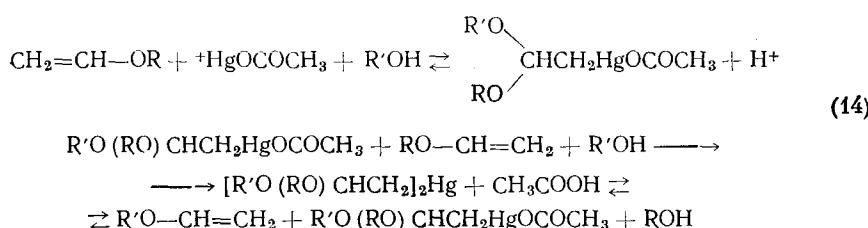
Реакция переэтерификации виниловых эфиров формально состоит в переходе винильной группы от одного спиртового или кислотного остатка к другому [см. уравнения (3) и (4)]. Ее называют поэтому также реакцией винильного обмена или перевинилированием.

Впервые эта реакция описана в патентной литературе (см., например<sup>1</sup>). Эдельман<sup>76</sup> подробно изучил винильный обмен и показал, что ртутные соли сильных кислот, а также добавки в реакционную смесь окиси ртути и трехфтористого бора, катализирующие присоединение спиртов и карбоновых кислот к виниловым эфирам, в более мягких условиях являются специфическими катализаторами винильного обмена. Далее было установлено, что в этой реакции могут принимать участие не только спирты и кислоты, но и другие органические соединения с подвижным атомом водорода, что реакция имеет равновесный характер и что побочные процессы присоединения и полимеризации удается свести к минимуму, если в качестве катализатора использовать эквимолярные смеси ацетата ртути и серной кислоты.

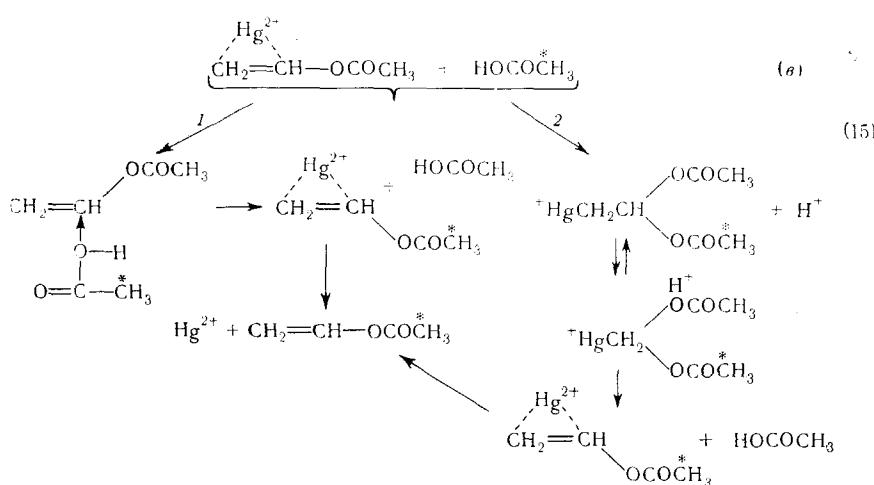
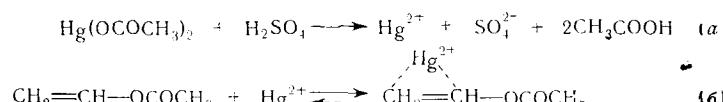
Для механизма винильного обмена Эдельман предложил схему (13):



В 1962 г. было установлено, что кислые растворы хлористого палладия и солей других металлов платиновой группы также могут служить катализаторами обмена ацильных остатков между винилацетатом и карбоновыми кислотами и ускоряют гидролиз винилацилатов<sup>77</sup>. Не детализируя предлагаемый механизм, авторы предположили, что указанные реакции осуществляются при атаке комплекса винилового эфира с ионом металла, карбоксилат-ионами или молекулами воды. При длительном нагревании простые виниловые эфиры обменивают свои спиртовые группы на алcoxильные группы присутствующих спиртов под действием небольших добавок ацетата ртути также в нейтральных безводных средах<sup>78</sup>. Хорошие выходы продуктов обмена удается получить, если отогнать их по мере образования. В подтверждение предположения о том, что реакция идет через ртутьорганическое соединение, авторы показали, что последние катализируют обмен подобно ацетату ртути, и предложили схему (14):



Изучение реакций винилацетата с двумя изотопными разновидностями дейтероуксусной кислоты  $\text{CD}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOD}$  при  $25^\circ$  в присутствии катализатора Эдельмана показало, что за время установления изотопного равновесия между винилацетатом и  $\text{CD}_3\text{COOH}$ , в реакции с  $\text{CH}_3\text{COOD}$  дейтерий в молекуле винилацетата не вступает<sup>30</sup>. Следовательно, атомы водорода винильной группы в процессе реакции остаются связанными со своими атомами углерода, что противоречит схеме (13). Этот вывод был подтвержден также при исследовании методом ПМР разования винилбензоата из дейтеровинилацетата и бензойной кисло-



ты, катализируемого ацетатом ртути и  $\text{BF}_3$ <sup>12</sup>. Приведенные данные однозначно опровергают механизм Эдельмана, а также доказывают, что промежуточное образование ацилалей в изученных реакциях не имеет места.

Таким образом для реакций перевинилирования спиртов и карбоно-вых кислот под действием ртутных солей сильных кислот остаются два возможных варианта механизма: обратимое присоединение катиона соли ртути и аниона  $\text{RO}^-$  или  $\text{RCOO}^-$  по этиленовой связи, т. е. механизм окси-дезоксимеркурирования (см. схему 15, 2) и механизм прямого замещения одной эфирной группы на другую в молекулах эфира, активированных координацией с ионами ртути, аналогично предположению, сделанному в<sup>77</sup> (см. схему 15, 1).

Оба механизма предполагают образование ионных комплексов ртути с виниловыми эфирами (стадия 6) и обмен эфирных групп в результате атаки этих комплексов нуклеофилами и оба согласуются с винил-кислородным расщеплением связей в эфире, подтвержденным экспериментально (см. разд. 2). Согласно механизму (15, 2) нуклеофильная атака завершается образованием ртутьорганического соединения. Механизм (15, 1) дает возможность миновать эту стадию. По-видимому, то или иное течение реакции определяется относительной устойчивостью ртутьорганических соединений и ртутных комплексов в каждом конкретном случае.

Исследование кинетики обмена винилацетата с дейтероуксусной кислотой  $\text{CD}_3\text{COOH}$  под действием катализатора Эдельмана<sup>79</sup> и кинетики образования винилбензоата из винилацетата и бензойной кислоты при катализе ацетатом ртути и  $\text{BF}_3$ <sup>80</sup> показало, что общий порядок реакции по катализатору зависит от относительного содержания ртутной соли и кислоты. Далее была найдена<sup>79</sup> линейная зависимость скорости реакции от концентрации уксусной кислоты ( $1 \div 10,0$  моль/л), но начальная скорость образования винилбензоата возрастила медленнее, чем концентрация бензойной кислоты ( $0,3 \div 1,0$  моль/л). По винилацетату найден первый порядок в реакции с бензойной кислотой и нулевой — при обмене с дейтероуксусной. Аррениусовские энергии активации оказались равными 9,4 и 11,0 ккал/моль соответственно.

Кинетические данные об обмене винилацетата с уксусной и бензойной кислотами получены в не вполне сопоставимых условиях. Во-первых, в цитированных работах использовались не одинаковые растворители и кислотные реагенты; во-вторых, для обмена с уксусной кислотой приведены данные, полученные после достижения стационарного режима реакции, а для обмена с бензойной кислотой — начальные скорости процесса. Кроме того, интервалы изменений исходных концентраций в обеих работах узки и не всегда совпадают друг с другом.

Кинетические данные об обмене винилацетата с дейтероуксусной кислотой интерпретированы на основе механизма прямого замещения<sup>78</sup> (схема 15, 1). Главным аргументом в пользу этой схемы послужила зависимость скорости реакции от соотношения взятых количеств ацетата ртути и серной кислоты, несовместимая с механизмом окси-дезоксимеркурирования. Применение принципа стационарных концентраций к соответствующей кинетической схеме показывает, что скорость реакции в данном случае не зависела бы от кислотности среды. Если же ацетоксимеркур-производное образовывалось бы в концентрациях, соизмеримых с концентрацией ацетата ртути, то следовало бы ожидать линейной зависимости скорости от кислотности среды. Ни то, ни другое не соответствует опытным данным.

Независимость скорости реакции от концентрации винилацетата и первый порядок по уксусной кислоте не противоречат ни одному из рас-

сматриваемых механизмов. В <sup>79</sup> линейная зависимость скорости реакции от концентрации уксусной кислоты объяснена определяющей скорость реакции атакой этого реагента на молекулы винилацетата, координационно связанные с ионами ртути. Концентрация активированного субстрата, ввиду его большого избытка по отношению к ртутной соли, зависит только от последней, вследствие чего концентрация эфира не входит в кинетическое уравнение.

Согласно представлениям Флида и Темкина <sup>81</sup>, каталитическая активность ионов ртути в реакциях непредельных соединений обусловлена образованием тримолекулярных комплексов, в состав которых входят оба реагента и катализатор. С этой точки зрения медленной стадией процесса может оказаться вхождение реагента с меньшим сродством к ионам металла в его координационную сферу. Зависимость скорости образования винилбензоата из винилацетата и бензойной кислоты <sup>80</sup> согласуется с этими взглядами. Действительно, из данных, приведенных в <sup>80</sup>, видно, что начальная скорость реакции связана с суммой концентраций уксусной и бензойной кислот \*, как и должно быть, если медленной стадией реакции является вытеснение одной из молекул непредельного эфира из координационной сферы ионов ртути молекулой карбоновой кислоты.

Разные зависимости скорости реакции от концентрации винилацетата в реакции с уксусной и бензойной кислотами, по-видимому, можно объяснить сдвигом равновесия комплексообразования винилацетата с ионами ртути в сторону исходных реагентов вследствие более низких концентраций эфира и более высокой температуры реакции.

Таким образом, имеющиеся кинетические данные хотя и недостаточны для окончательного выбора между механизмом (15, 1) и (15, 2), но по-видимому, лучше согласуются с первым механизмом.

В <sup>80</sup> принятая реакционная схема, включающая образование ацетоксимеркур-производного (б)  $\text{CH}_3\text{COOHgCH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2$ , при этом авторы считают, что обмен ацетатной группы на бензоатную происходит в (б) как бимолекулярное замещение у третичного атома углерода. В качестве обоснования этой маловероятной схемы, противоречащей обширному экспериментальному материалу о поведении оксимеркур-производных в кислых средах <sup>82-84</sup>, авторы приводят кинетическое уравнение вида:  $v = k[\text{эфир}][\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}][\text{BF}_3][(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Hg}]$ , которое не отвечает их собственным экспериментальным данным, а также установленное ими <sup>12</sup> замещение ацетатной группы на бензоатную в (б) в присутствии  $\text{BF}_3$ . Последний факт только лишний раз подтверждает обратимый характер дезоксимеркурирования и не может служить доказательством предлагаемого механизма.

В заключение следует подчеркнуть, что если образование оксимеркур-производных или координационных комплексов в качестве активных промежуточных частиц в реакциях винильного обмена обусловлено относительной устойчивостью тех и других, то в случае обмена винилацилатов с карбоновыми кислотами второй вариант механизма более вероятен, так как устойчивость ртутьорганических соединений значительно уменьшается при переходе от аллокси- к ацилокси-производным.

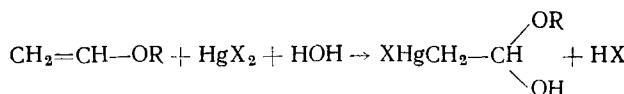
Не исключена возможность, что в обмене простых эфиров енолов со спиртами преобладающим окажется механизм с образованием ртутьорганических соединений подобно тому, как это найдено для винильного об-

\* Уксусную кислоту вводили в реакционную смесь с раствором ацетата ртути. Указанная зависимость осталась незамеченной авторами <sup>80</sup>.

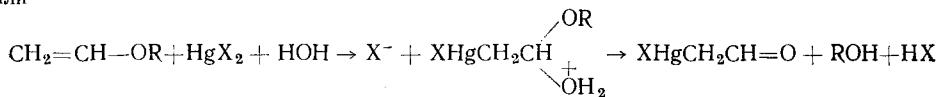
мена в средах, не содержащих сильной кислоты<sup>78</sup>, а также при гидролизе виниловых эфиров в присутствии солей ртути, как будет показано ниже.

### 6. Гидролиз эфиров катализируемый солями ртути

Выше было сказано, что добавки соли ртути ускоряют гидролиз виниловых эфиров, не меняя места разрыва связей. Изучение гидролиза винилацетата и винил-*n*-бутилового эфира в D<sub>2</sub>O в присутствии сульфата ртути показало, что в образующийся ацетальдегид входит только один атом D<sup>29</sup>, так же как при кислотном гидролизе винилэтилового эфира<sup>43</sup>. Кинетические закономерности реакции, одинаковые для гидролиза винилбутилового эфира и винилацетата<sup>85, 86</sup>, а также, по-видимому, для винилбензоатов<sup>87</sup>, существенно отличаются от наблюдавшихся при кислотном гидролизе, так и в реакциях винильного обмена. На примере винилацетата и винилбутилового эфира потенциометрическим методом было установлено, что приливание раствора перхлората ртути к воднодиоксановому раствору эфиров ведет к образованию в смеси кислоты в количестве, эквивалентном содержанию соли ртути<sup>85, 86</sup>, что отвечает количественному превращению соли ртути в ртутьорганическое соединение:

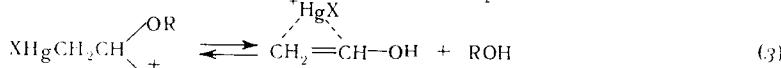
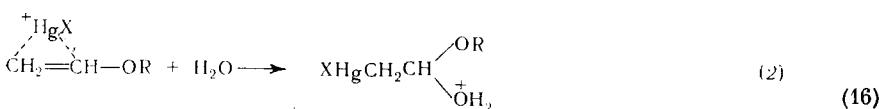
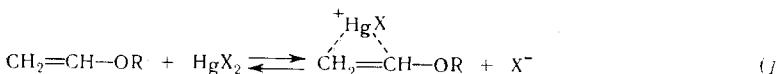


или



Скорость гидролиза линейно возрастает с увеличением концентрации минеральной кислоты и не зависит от ионной силы раствора<sup>85, 86</sup>. Порядок реакции по субстрату и соли ртути дробный и изменяется с изменением pH среды. По скорости реакции при 20° исследованные эфиры располагаются в следующий ряд (в скобках приведены относительные скорости в сопоставимых условиях): винил-*n*-бутиловый эфир (~10<sup>2</sup>)>винацетат (1,0)>виниланизат (0,39)>винилбензоат (0,17)>винил-*p*-хлорбензоат (0,13)>винил-*p*-нитробензоат (0,10). Этот ряд соответствует ускорению реакции при увеличении электронодонорной способности заместителя у эфирного атома кислорода, и противоположен тому, который можно было бы ожидать, если бы скорость реакции определялась стадией дезоксимеркурирования, так как ртутьорганические соединения, содержащие ацильные группы, подвергаются сольволизу значительно легче, чем их алкохильные аналоги<sup>83, 84</sup>.

В<sup>85, 86</sup> имеющиеся экспериментальные данные объясняны схемой (16), одинаковой для гидролиза простых и сложных виниловых эфиров.



Согласно схеме (16), координационные комплексы эфира с ионами ртути подвергаются быстрой нуклеофильной атаке водой и превращаются в оксимеркур-производные. Кислотный гидролиз оксимеркур-производных не ведет к освобождению катализатора — ионов ртути, так как они остаются связанными в ионных комплексах с продуктом реакции — енольной формой ацетальдегида. Медленной стадией процесса является переход ионов ртути от продукта к субстрату, как показано стадией (4). Переход катализатора от продукта к новым молекулам эфира осуществляется тем быстрее, чем более нуклеофильна их этиленовая связь, в согласии с найденной зависимостью скорости гидролиза от строения субстрата.

Схема (16), с одной стороны, является детализацией схемы (15, 2) для водных растворов. С другой стороны, она соответствует схеме (12) кислотного гидролиза алкениловых эфиров алифатических кислот, так как расщепление двойной связи происходит при совместном действии электрофильтрального и нуклеофильного реагентов. Разница заключается в том, что ионы ртути, в отличие от протонов при кислотном катализе, не регенерируются в конце каталитического цикла. Большая каталитическая активность ионов ртути по сравнению с протонами в гидролизе виниловых эфиров согласуется с представлением о том, что при вхождении непредельного эфира в координационную сферу ионов ртути связь C=C разрывается дативным взаимодействием<sup>88, 89</sup>.

## 7. Щелочная гидролиз сложных эфиров

Первое кинетическое исследование щелочного омыления енолацилатов относится к 1927 г., когда Скрабал и Цахорка<sup>90</sup> установили, что винилацетат в щелочных водных растворах гидролизуется значительно быстрее этилацетата. Они показали, что реакция описывается уравнением второго порядка и первого по эфиру и щелочи, т. е. аналогично гидролизу этилацетата. Константа скорости второго порядка оказалась равной 620 л/моль·мин. при 25°, что соответствует ускорению реакции в 100 раз при переходе от этил- к винилацетату. В том же исследовании была определена константа скорости первого порядка «водного» гидролиза винилацетата, равная  $7,4 \cdot 10^{-6}$  мин<sup>-1</sup> и превышающая в 1000 раз аналогичную константу для этилацетата. По данным тех же авторов, максимальной стабильности винилацетата отвечает pH 4,44.

По скорости омыления при 25° в 0,05 N растворе едкого натра в 95,5% этаноле виниловые эфиры алифатических кислот располагаются в следующий ряд<sup>91</sup>, аналогичный ряду для этиловых и метиловых эфиров<sup>21</sup> (в скобках указаны относительные скорости гидролиза):monoхлорацетат (600) > формиат (350) > ацетат (1) > бутират (0,22) > изо-бутират (0,12) > изо-валерат (0,085) > кротонат (0,078).

Интересно, что в этих условиях скорости омыления этил- и винилацетата оказались одинаковыми, а при гидролизе винилацетата в водном растворе щелочи наблюдалось ускорение реакции более чем на 2 порядка, т. е. значительно большее, чем увеличение концентрации воды.

Дивиниловые эфиры насыщенных двухосновных кислот по скорости омыления в водно-этанольных растворах мало отличаются от винилацетата. Увеличение углеводородной цепи ведет к снижению скорости реакции и увеличению энергии активации<sup>92</sup>.

Однаковое влияние заместителей в ацильной группе винил- и этилацилатов подтверждается также данными о щелочном гидролизе винилбензоатов с заместителями в пара-положении бензольного кольца в 77%-ных водно-этанольных растворах<sup>17, 34</sup>, приведенными в табл. 7, из кото-

рой видно, что близкие величины констант скорости гидролиза винил- и этилбензоатов обусловлены близкими значениями энергии и энтропии активации.

Однако изменения скорости в ряду этилбензоатов вызваны только изменением энергии активации при постоянной величине энтропии активации, тогда как в ряду винилбензоатов наблюдается заметное изменение значений  $\Delta S^\neq$ , компенсирующее отчасти влияние изменения энергии активации.

ТАБЛИЦА 7

## Сравнение кинетических характеристик щелочного гидролиза винил- и этилкарбоксилатов при 25° \*

Сложный эфир	$k \cdot 10^3$ , л/моль. сек.	$E^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. с.
Виниланизат	23,0	18,0	-16,7
Этиланизат	11,5	18,6	-15,9
Винилбензоат	114	16,9	-17,3
Этилбензоат	55,0	17,7	-15,9
Винил- <i>p</i> -хлорбензоат	371	15,2	-18,5
Этил- <i>p</i> -хлорбензоат	237	16,8	-16,1
Винил- <i>p</i> -нитробензоат	9,25	15,8	-12,3
Этил- <i>p</i> -нитробензоат	5,67	14,5	-16,5
Винилацетат	1,31	13,0	-26,2
Этилацетат	621	14,2	-23,0

\* Данные о кинетике гидролиза этилбензоатов в 85% водно-этанольных растворах взяты из работы Ингольда и Натана<sup>33</sup>, о кинетике щелочного гидролиза этилацетата в растворигеле того же состава работы Эванса, Гордона и Вотсона<sup>34</sup>.

Сходству кинетических характеристик щелочного гидролиза виниловых и этиловых эфиров, показанному в табл. 7, по-видимому, не следует придавать большого значения с точки зрения механизма реакции, поскольку представленные результаты получены в неидентичных условиях в отношении концентрации воды. Сильное влияние этого фактора на скорость гидролиза винилацетата отмечалось выше. В интервале концентрации 5—20 моль/л скорость гидролиза винилацетата (и винилбензоатов) линейно зависит от концентрации воды<sup>34</sup>, но влияние состава растворителя на величины  $E^\neq$  и  $\Delta S^\neq$  осталось невыясненным. Поэтому близкие значения этих параметров для гидролиза виниловых и этиловых эфиров, возможно, в действительности, являются результатом случайного совпадения. В водном растворе, как видно из табл. 8, щелочное омыление  $\alpha$ ,  $\beta$ -алкенил- и алкилацетатов, при близких энергиях активации, в некоторых случаях сильно отличается по величинам  $\Delta S^\neq$ . Для винил- и этилацетата разница достигает 17 э. е. Ускорение реакции в 30 раз при переходе от циклопентил- к циклопентенилацетату обусловлено главным образом увеличением энтропии активации.

Зависимость констант скорости щелочного гидролиза в водно-этанольных растворах от строения ацильного остатка удовлетворяет уравнениям ЛСЭ  $\lg k/k_0 = \rho^* \sigma^* + E_s + \psi$  для виниловых эфиров алифатических кислот и  $\lg k/k_0 = \rho \sigma$  для бензоатов. Значения  $\rho^* = +2,67$  и  $\rho = +2,48$  почти совпадают с установленными для щелочного омыления этилкарбоксилатов<sup>17, 34</sup>.

Изменение строения алкенильного радикала довольно сильно сказывается на скорости щелочного гидролиза енолацетатов (см. табл. 8), причем, по-видимому, сильнее, чем аналогичные изменения в строении насыщенных спиртовых радикалов.

ТАБЛИЦА 8

Кинетические параметры щелочного гидролиза некоторых  
енол- и алкилацетатов в водных растворах при 20° по данным<sup>95</sup>

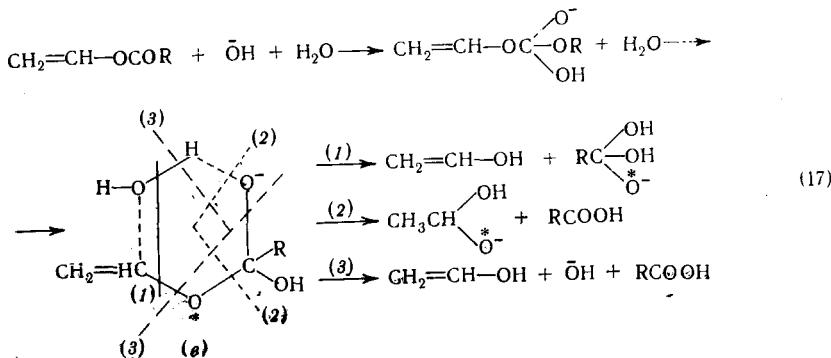
Ацетаты	$k$ , л/мол. сек.	$E^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. е.	Ацетаты	$k$ , л/мол. сек.	$E^\neq$ , ккал/моль	$\Delta S^\neq$ , э. е.
Винил-	3,28	12,8	-12,7	Этил-	0,006	11,0	-31,0
Изопропенил-	0,31	11,6	-21,2	Циклопропил-	0,18	12,1	-20,8
Циклопентенил-	0,85	10,5	-24,8	<i>n</i> -Бутил-	0,06	10,6	-27,7
Циклогексенил-	0,18	10,5	-26,5	Циклопентил-	0,03*	11,8	-28,2

\* При 21°.

Действительно, изопропенилацетат реагирует в 10 раз медленнее винилацетата, тогда как скорость гидролиза изопропилацетата только в 3,7—4,0 раза меньше, чем этилацетата<sup>22,94</sup>, такая же разница в скоростях, по данным тех же авторов, найдена для гидролиза ацетатов первичного и вторичного бутилового спиртов.

Имеющиеся экспериментальные данные противоречивы, так как они, с одной стороны, говорят о сходстве механизма щелочного омыления сложных эфиров енолов и их аналогов с насыщенной спиртовой группой (устойчивость простых эфиров енолов в щелочных средах и быстрый гидролиз сложных, близкие величины  $\rho$  в уравнении Гамметта и Тафта для этил- и винилацилатов, очень сходные кинетические параметры для омыления этил- и винилбензоатов в спиртовых растворах). С другой стороны, частичный переход эфирного кислорода в карбоксильную группу при отсутствии обмена эфиров в ходе реакции со средой, изменение  $\Delta S^\neq$  при введении заместителей в бензольное кольцо винилбензоатов, сильное замедление реакции при переходе от водных к водноспиртовым средам и более сильное влияние строения спиртовой составляющей на скорость реакции противоречат тождеству механизмов щелочного гидролиза алкенил- и алкилкарбоксилатов.

Была предпринята попытка согласовать всю совокупность данных в предположении, что определяющей скорость реакции является атака гидроксильных ионов на карбонильную группу с образованием циклического переходного комплекса (*в*)<sup>34</sup>, похожего на ранее предложенные Хиншельвудом<sup>96</sup> и Сыркиным и Моисеевым<sup>28</sup> для алкиловых эфиров [см. схему (17)]:



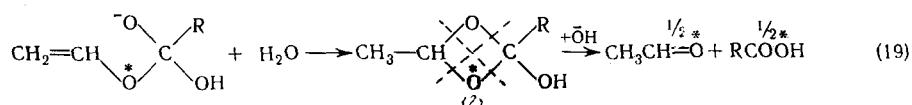
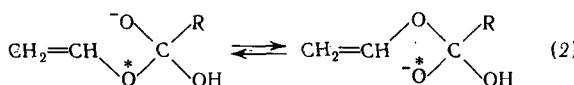
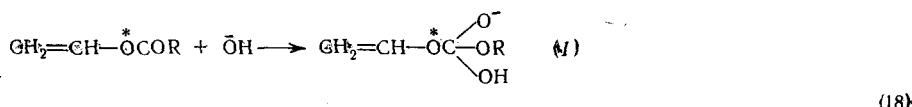
В качестве обоснования предложенной схемы авторы приводят следующие соображения: медленное присоединение гидроксильных ионов к карбонильному атому углерода отвечает найденным значениям  $\rho$  и

отсутствию обмена со средой в процессе реакции; образование комплексов (*в*) для виниловых эфиров облегчено поляризацией связи C=C, распад комплекса (*в*) по нескольким направлениям, как показано на схеме, может привести к одним и тем же продуктам реакции, но разного изотопного состава. В частности, распад по направлениям 1 и 2 или 3 и 2 с соизмеримыми скоростями объясняет частичный переход эфирного атома кислорода в карбоксильную группу образующейся соли карбоновой кислоты.

К этому можно добавить, что присоединение кислорода воды к атому углерода винильной группы в переходном состоянии согласуется с более сильным влиянием строения алкенильной группы, по сравнению с алкильной, на скорость омыления.

Недавно появилась другая возможность интерпретировать экспериментальные данные, так как было установлено, что гидролиз замещенных бензидрилбензоатов, при котором имеет место алкил-кислородное расщепление связей, сопровождается внутримолекулярным перераспределением O<sup>18</sup> между эфирным и карбонильным атомами кислорода<sup>97, 98</sup>. Это было объяснено обратимым распадом молекул эфира на ионные пары, продолжительность жизни которых в клетке растворителя настолько велика, что внутримолекулярный изотопный обмен кислорода успевает достигнуть заметной величины. Такой путь реакции возможен, если строение спиртового радикала обеспечивает устойчивость алкил-катионов в ионных парах.

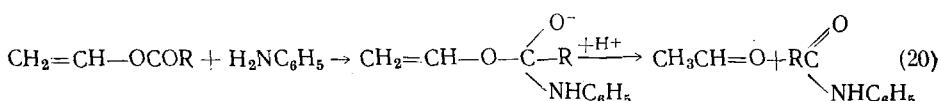
Структура незамещенной винильной группы не отвечает этому условию, но зато она делает возможным обмен между эфирным и карбонильным кислородом без образования ионных пар, как видно из схем (18) и (19):



В данном случае такому механизму реакции может благоприятствовать поляризация этиленовой связи. После образования орто-формы эфира поляризация двойной связи должна усиливаться и, возможно, не уступает существующей в молекулах простых виниловых эфиров.

В пользу применимости схем (18) и (19) говорит тот факт, что при ацилировании анилина в безводном растворе винилацетатом и бензоатом, меченными только в эфирном атоме кислорода, в анилидах было обнаружено ~20% метки<sup>35</sup>.

Для ацилирования аминов винилкарбоксилатами предложен следующий механизм (см. схему 20)<sup>99</sup>.



Поскольку выход амидов количественный<sup>99</sup>, частичный переход эфирного кислорода в анилид трудно объяснить иначе, чем с помощью схемы, аналогичной (18).

При гидролизе по схеме (19) в среде, обогащенной  $H_2O^{18}$ , в анионе образующейся кислоты концентрация  $O^{18}$  была бы в два раза меньше, чем в среде, а при гидролизе эфира, меченного только в эфирном кислороде, — в два раза меньше, чем в исходном эфире, и в четыре раза меньше, чем в винилокси-группе. Такие соотношения и были найдены при омылении виниланизата (см. табл. 2). Можно думать, что электронодонорная метоксильная группа в пара-положении бензольного кольца способствует образованию циклического ацилала (2), т. к. она увеличивает отрицательный заряд на карбонильном атоме кислорода и усиливает поляризацию этиленовой связи в нужном направлении.

Все сказанное выше о распределении метки в продуктах омыления по схеме (19) справедливо также для схемы (18) при условии, что равновесие на стадии 2 успевает установиться до распада орто-формы эфира на продукты реакции.

Из схемы (18) видно, что во внутримолекулярном обмене кислорода может участвовать и третий атом кислорода орто-формы. Это предположение может объяснить данные об изотопном составе уксусной, бензойной и *p*-хлорбензойной кислот, приведенные в табл. 2, особенно если допустить небольшой обмен эфира со средой, который мог остаться незамеченным.

Пока мы не располагаем сведениями, достаточными, чтобы отдать решительное предпочтение одной из приведенных выше схем. Но любая трактовка механизма гидролитического распада виниловых эфиров в щелочных средах должна учитывать, что разрыв связей между винильной группой и кислородом, так или иначе, играет заметную роль.

#### ЛИТЕРАТУРА

- П. Вацулук, Химия мономеров, ИЛ, М., 1960, стр. 313.
- С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт, Изд. АН СССР, М., 1960.
- J. Hine, Reactivität u. Mechanismus in der Org. Chem., Stuttgart, 1960, стр. 258.
- C. E. Shildknecht, A. O. Zoss, C. McKinley, Ind. Eng. Chem., **39**, 180 (1947).
- М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952.
- М. Ф. Шостаковский, Е. П. Грачева, Н. К. Кульбовская, Усп. химии, **30**, 493 (1961).
- П. Фрам, Сб. Мономеры, ИЛ, М., 1951.
- Уэланд, Теория резонанса и ее применение в органической химии, ИЛ, М., 1948.
- J. Feeney, A. Ledwith, L. H. Sutcliffe, J. Chem. Soc., 1962, 2021.
- Л. А. Которленко, А. П. Гарденина, ТЭХ, **4**, 438 (1968).
- D. B. Cunliffe-Jones, Spectrochim. Acta, **21**, 245 (1965).
- G. Slinckx, G. Smets, Tetrahedron, **22**, 3163 (1966).
- L. M. Jackman, Application of N. M. R. Spectroscopy in organic chemistry, Pergamon Press, N. Y., 1959, стр. 61.
- June Niwa, Hazime Kasiwagi, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1414 (1963).
- A. Skrabal, Ber., **72**, 446 (1939).
- Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, ДАН, **142**, 589 (1962).
- A. F. Rekasewa, L. A. Kiprianova, I. P. Samtschenko, Abh. Deutsch. Akad. Wiss., Kl. Chem., Geol., Biol., 1964, стр. 614.
- Л. А. Киприанова, Кандид. диссерт., ИФХ АН УССР, Киев, 1963 г.
- M. Stiles, A. L. Longroy, J. Org. Chem., **32**, 1095 (1967).
- F. Stassiuk, W. A. Sheppard, A. N. Bourgins, Canad. J. Chem., **34**, 123 (1956).
- Х. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, ИЛ, М., 1959, стр. 270.
- О. А. Рeutov, Теоретические основы органич. химии, Изд. МГУ, М., 1964, стр. 423.
- K. B. Wiberg, K. H. Saegewirth, J. Org. Chem., **25**, 832 (1960).
- Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, ДАН, **144**, 386 (1962).

25. Л. Ф. Кулиш, О. И. Король, Укр. хим. ж., **34**, 495 (1968).
26. Л. Ф. Кулиш, Л. А. Киприанова, Ю. К. Фершал, А. Ф. Рекашева, ЖОРХ, **4**, 1385 (1968).
27. Н. Н. Wasserman, R. S. Wharton, J. Am. Chem. Soc., **82**, 661 (1960).
28. Я. К. Сыркин, И. И. Моисеев, Усп. химии, **27**, 717 (1958).
29. М. Бендер, Механизмы катализа нуклеофильных реакций производных карбоновых кислот, «Мир», М., 1964.
30. Н. Н. Wasserman, R. S. Wharton, J. Am. Chem. Soc., **82**, 144 (1960).
31. А. Ф. Рекашева, Л. А. Киприанова, Кинетика и катализ, **5**, 299 (1964).
32. С. С. Гитис, М. О. Терешкевич, Л. И. Гарус, А. М. Глаз, О. К. Скарре, ЖОХ, **31**, 2902 (1961).
33. Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, ДАН, **144**, 386 (1962).
34. Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, ДАН, **153**, 642 (1963).
35. Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, Укр. хим. ж., **29**, 1064 (1963).
36. A. Skrabař, R. Skrabař, Ztschr. phys. Chem., **A181**, 449 (1938).
37. A. Zachorka, K. Weinmann, Monatsh., **71**, 229 (1939).
38. R. Skrabař, Ztschr. phys. Chem., **A185**, 81 (1939).
39. A. Skrabař, Ber., **72**, 446 (1939).
40. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, ЖОХ, **18**, 1663 (1948).
41. М. Ф. Шостаковский, А. С. Атавин, Е. В. Прокопаев, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, Н. Д. Дериглазов, ДАН, **163**, 1412 (1965).
42. D. M. Jones, W. F. Wood, J. Chem. Soc., **1964**, 5400.
43. P. Salomaa, A. Kapkaapregä, M. Lajipet, Acta Chem. Scand., **20**, 1790 (1966).
44. A. J. Kresge, Y. Chiang, J. Chem. Soc., **1967**, 53, 58.
45. Л. Ф. Кулиш, Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, Укр. хим. ж., **33**, 934 (1967).
46. T. H. Fife, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1084 (1965).
47. E. J. Stamhuis, W. Dreuth, H. van Den Berg, Rec. trav. chim., **83**, 167 (1964).
48. M. A. Paul, F. A. Long, Chem. Revs., **57**, 12 (1957).
49. К. Лайдлер, Кинетика орг. реакций, «Мир», М., 1966, стр. 259.
50. E. L. Purlee, J. Am. Chem. Soc., **81**, 263 (1959).
51. V. Gold, Trans. Faraday Soc., **56**, 255 (1960).
52. F. A. Long, J. Bigeleisen, Там же, **55**, 2077 (1959).
53. C. A. Buntow, V. J. Shiner, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3214 (1961).
54. J. E. Leffler, E. Grunwald, Rates a. Equil. of organic Reactions, N. Y., 1963, стр. 158.
55. A. J. Kresge, Pure Appl. Chem., **8**, 243 (1964).
56. V. Gold, Proc. Chem. Soc., **1963**, 141.
57. M. M. Kreveoy, P. J. Steinwand, W. V. Kayser, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5013 (1964).
58. M. Kilpatrick, Там же, **85**, 1639 (1963).
59. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, **144**, 569 (1962); ЖОХ, **32**, 317 (1962).
60. И. П. Гольдштейн, З. Ф. Ильичева, Н. А. Словохотова, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, **144**, 788 (1962).
61. P. Salomaa, A. Kapkaapregä, Acta Chem. Scand., **20**, 1802 (1966).
62. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН ССР, ОХН, **1960**, 2032.
63. Е. В. Быкова, В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Там же, **1961**, 1303.
64. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, С. В. Витт, Н. С. Мартынова, Там же, **1961**, 2081.
65. V. Gold, M. A. Kessick, J. Chem. Soc., **1965**, 6718; Discuss. Faraday Soc., **39**, 84 (1965).
66. W. M. Shubert, BoLam, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4727 (1964); **88**, 120 (1966).
67. W. Drenth, H. Hogeveen, Rec. trav. chim., **79**, 1002 (1960).
68. E. J. Stamhuis, W. Drenth, Там же, **80**, 797 (1961).
69. H. Hogeveen, W. Drenth, Там же, **82**, 375; 410 (1963).
70. J. H. Landgrave, J. Org. Chem., **30**, 2997 (1965).
71. Р. В. Трафт, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М., 1961 г.
72. C. A. Buntow, V. J. Shiner, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3207 (1961).
73. G. A. Olan, S. J. Kuhn, W. S. Togiesi, E. B. Baker, Там же, **84**, 2733 (1962).
74. Л. Ф. Кулиш, Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, ЖОРХ, **3**, 1287 (1967).
75. Teruaki Mukajama, Hiroyuki Nohira, Bull. chem. Soc. Japan., **33**, 1716 (1960).
76. R. L. Adelman, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2578 (1953); **77**, 1669 (1955).
77. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, Angew. Chem., **47**, 93 (1962).

78. W. H. Watapanie, E. L. Coplon, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2828 (1957).  
 79. И. П. Самченко, А. Ф. Рекашева, ЖФХ, **29**, 859 (1965).  
 80. G. Slinckx, G. Smets, Tetrahedron, **23**, 1395 (1967).  
 81. Р. М. Флид, О. Н. Темкин, ЖФХ, **35**, 425 (1961).  
 82. А. Т. Макарова, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, ртуть, «Наука», М., 1963.  
 83. М. М. Крееву, Bull. soc. chim. France, **1963**, 2431.  
 84. М. М. Крееву, Г. В. Бодем, J. Org. Chem., **27**, 4339 (1964).  
 85. И. П. Самченко, Кандид. диссерт., ИФХ, АН УССР — Киев, 1967 г.  
 86. И. П. Самченко, А. Ф. Рекашева, Укр. хим. ж., **34**, 450 (1968).  
 87. Л. А. Киприанова, А. Ф. Рекашева, ДАН, **154**, 423 (1964).  
 88. Я. К. Сыркин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 401 (1962).  
 89. Н. Носоуа, S. Nagakura, Bull. Soc. chim. Japan., **37**, 249 (1964).  
 90. A. Skgabal, A. Zachorka, Monatsh., **48**, 459 (1927).  
 91. Е. Н. Ростовский, С. Н. Ушаков, А. Н. Баринова, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 59.  
 92. А. М. Шур, Ю. С. Ляликов, М. М. Филимонова, ЖОХ, **36**, 401 (1966).  
 93. Ch. K. Ingold, W. S. Nathan, J. Chem. Soc., **1936**, 222.  
 94. D. P. Evans, J. J. Gordon, H. B. Watson, Там же, **1938**, 1439.  
 95. C. H. De Puy, L. R. Mahoney, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2652 (1964).  
 96. R. A. Fairlogh, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., **1939**, 539.  
 97. H. L. Goernig, J. F. Levy, J. Am. Chem. Soc., **86**, 120 (1964).  
 98. H. L. Goernig, J. F. Levy, Там же, **85**, 3059 (1963).  
 99. А. Н. Кост, А. М. Юркевич, ЖОХ, **23**, 1738 (1953).

Институт физической химии  
им. Й. В. Писаржевского  
АН УССР,  
Киев