

УДК 547.219

## РЕАКЦИИ КАТОДНОГО СОЧЕТАНИЯ

А. Б. Бухтиаров, А. П. Томилов

Рассмотрены реакции катодного сочетания, протекающие при электролизе смеси двух активированных олефинов, карбонильного соединения с олефинами и алкилгалогенидами, а также реакции, протекающие при электролизе ониевых солей в присутствии олефинов и химические реакции, катализируемые электрохимически генерируемыми анионами.

Библиография — 55 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

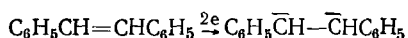
I. Введение	470
II. Сочетание в ряду активированных олефинов	471
III. Реакции в ряду карбонильных соединений	476
IV. Катодное восстановление ониевых солей	486
V. Прочие реакции с использованием электрохимически генерированных анионов	487

## I. ВВЕДЕНИЕ

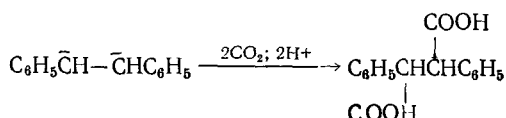
В последние годы появилось большое количество работ, в которых рассматриваются реакции катодного восстановления органической молекулы до карбаниона или радикала в присутствии соединений, способных к взаимодействию с ним. Было установлено, что в данном случае возможно образование «смешанных гидродимеров», которые в определенных условиях могут быть основными продуктами реакции. Количество примеров реакций катодного сочетания стало так велико, что эту реакцию следует рассматривать как своеобразный метод электрохимического синтеза. Представляется вполне своевременным обобщить накопленный материал.

Исследование механизма катодного восстановления органических веществ показало, что во многих случаях в результате переноса электрона на молекулу вещества возникают высокореакционноспособные анионы или радикалы, которые исключительно легко вступают в реакцию с некоторыми органическими соединениями. Использование этого явления позволило осуществить за последнее время огромное количество синтезов, причем некоторые из них не имеют химических аналогий и поэтому представляют особенный интерес для химиков-органиков.

Впервые реакцию катодного сочетания осуществил в 1955 г. Вавзонек<sup>1</sup>; он получил дифенилянтарную кислоту при электровосстановлении стирола, растворенного в диметилформамиде в присутствии углекислого газа. Образование дифенилянтарной кислоты автор объяснил тем, что стильбен, присоединяя два электрона, образует дианион.



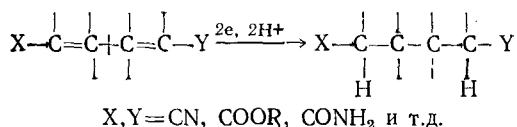
Последний стабилизируется в результате присоединения двух молекул углекислого газа и двух протонов от растворителя.



Однако работа<sup>1</sup> не вызвала большого отклика. В начале 60-х годов началось интенсивное изучение электровосстановления активированных олефинов и особенно акрилонитрила. Проведенные исследования достаточно убедительно показали, что при этом в результате присоединения двух электронов и одного протона образуется относительно стабильный анион\*, который в хорошо протонирующей среде присоединяет второй протон, образуя продукт, не содержащий двойной связи. В среде с ограниченной протонодонорной активностью этот анион выступает в качестве сильного нуклеофильного реагента и может вступать в различные реакции. В простейшем случае нуклеофил присоединяется к молекуле исходного вещества; продукт присоединения стабилизируется благодаря протонизации, при этом образуется гидродимер. Реакции катодной гидродимеризации посвящен ряд обзоров<sup>2, 3</sup>; рассмотрение этой реакции выходит за рамки настоящей статьи, которая охватывает только реакции органических анионов с другими веществами, способными к нуклеофильному присоединению.

## II. СОЧЕТАНИЕ В РЯДУ АКТИВИРОВАННЫХ ОЛЕФИНОВ

Осуществление в начале 60-х годов реакции катодной гидродимеризации активированных олефинов позволило приступить к изучению реакции сочетания двух различных олефинов, протекающей в соответствии с уравнением:

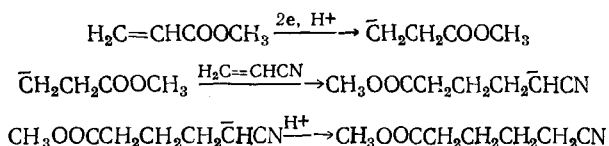


Принципиальная возможность осуществления такой реакции впервые продемонстрирована в работе<sup>4</sup>, где проведены реакции катодного сочетания акрилонитрила с бензальацетоном и окисью мезитила, диэтилфумарата с метилвинилкетонem и метилвинилсульфона с диэтиламидом коричной кислоты; отмечен высокий выход продуктов. Уже в этой работе было высказано предположение, что на катоде восстанавливается только один продукт; при этом образуются органические анионы, взаимодействующие со вторым компонентом.

Реальная возможность протекания реакции катодного сочетания по такому механизму показана на примере катодного сочетания акрилонитрила и метилакрилата<sup>5</sup>. Из этих двух олефинов наиболее легко восстанавливаемым является метилакрилат. При совместном присутствии оба вещества дают отдельные хорошо определяемые полярографические волны. Если к раствору, имеющему постоянную концентрацию акрилонитрила, добавлять метилакрилат, то по мере повышения концентрации метилакрилата волна акрилонитрила начинает уменьшаться. Это явление можно объяснить тем, что генерируемые на первой электрохимической стадии анионы метилакрилата взаимодействуют с акрило-

\* Хотя эта точка зрения и не является общепризнанной, она находит подтверждение во многих исследованиях.

нитрилом, что снижает концентрацию последнего в приэлектродном слое. Таким образом катодное сочетание акрилонитрила с метилакрилатом можно представить следующей схемой:



Из такого механизма, очевидно, следует, что выход продукта реакции катодного сочетания в значительной степени будет зависеть от соотношения потенциалов восстановления сочетаемых компонентов и от потенциала катода, при котором проводится электролиз.

В работе<sup>6</sup> предпринято исследование влияния роли катодного потенциала  $\phi$  на выход продукта перекрестного сочетания  $W$ . Для системы диэтилмалеат — этилакрилат получена следующая зависимость (здесь (I) — димер диэтилмалеата, (II) — димер этилакрилата):

$\phi$ , В (н. к. э)	1,314	1,425	1,500
$W$ , м моль	1,18	5,95	12,10
Выход (I), м моль	3,64	8,50	6,00
Выход (II), м моль	-	-	8,66

Видно, что при потенциалах катода 1,314 и 1,425 В происходит восстановление только диэтилмалеата, и продукт перекрестного сочетания образуется исключительно за счет взаимодействия анионов диэтилмалеата с молекулами этилакрилата. Дальнейшее повышение потенциала катода благоприятствует образованию продукта перекрестного сочетания, однако в продуктах электролиза помимо димера этилмалеата наблюдается образование димера более трудновосстанавливаемого компонента — этилакрилата. Аналогичные результаты получены при электровосстановлении системы диэтилмалеат — акрилонитрил. На основании полученных результатов автор<sup>6</sup> делает вывод, что, если потенциалы восстановления двух веществ А и В отличаются на  $\sim 0,2$  В (в условиях хорошего потенциостатирования различие может быть и меньшим) и имеется избыток трудновосстанавливаемого вещества (пусть это будет вещество В), то наблюдается хороший выход продукта перекрестного сочетания. Влияние различия потенциалов восстановления ( $\Delta E_{1/2}$ ) сочетаемых компонентов на выход продукта перекрестного сочетания по току  $W$  можно продемонстрировать на примере реакции акрилонитрила с  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенными нитрилами В:

В	Метиленглутаронитрил	1,4-Дицианбутен-1	1-Цианбутадие-н-1,3
$\Delta E_{1/2}$ , В	0,02	0,10	0,17
$W$ , %	35,4	54,3	81,0
Ссылки	7	8	9

Однако на выход продукта реакции сочетания оказывают влияние не только потенциал катода и потенциалы восстановления сочетаемых соединений. Например, при электролизе смеси акрилонитрила и метилакрилата выход продукта перекрестного сочетания при прочих равных условиях существенно зависит от материала катода<sup>5</sup>:

Материал катода	Графит	Sn	Pb	Cd	Hg	Al
Выход эфира $\omega$ -циан- валериановой кислоты	50,4	31,0	25,5	22,5	17,3	1,0

ТАБЛИЦА 1

Реакции сочетания в ряду активированных олефинов

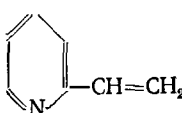
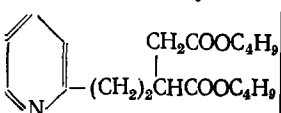
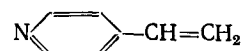
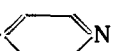
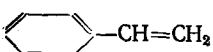
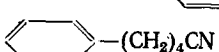
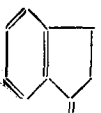
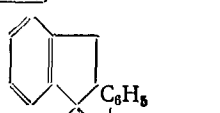

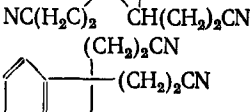
Вещество А	Вещество В	Продукт сочетания	Ссылки
$\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ $\parallel$ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $ $ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	4
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ $ $ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	4
$\text{H}_3\text{C}$ $\diagup$ $\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ $\diagdown$ $\text{H}_3\text{C}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{COCH}_3$ $ $ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	4
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ $ $ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{CH}_3$	4
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $ $ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	9
$\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ $\parallel$ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ $ $ $\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ $ $ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	9
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ $\diagup$ $\text{NHCOCH}_3$ $\diagdown$ $\text{COOCH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$	$\text{NC}(\text{CH}_2)_3\text{CH}$ $ $ $\text{NHCOCH}_3$ $ $ $\text{COOCH}_3$	9
$\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$ $\parallel$ $\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$			10
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$		$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4-$ 	10
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$		11
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$		12
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN}$		12

ТАБЛИЦА 2

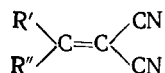
Выход продукта катодного сочетания по току, %, в ряду алкилиденмалононитрилов

R'	R''	Акрилонитрил	Метилакрилат	R'	R''	Акрилонитрил	Метилакрилат
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	24,0	19,0	CH <sub>3</sub>	<i>трет</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5,9	7,6
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	7,6	8,1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	14,4	14,3
CH <sub>3</sub>	<i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	12,5	7,9	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	—	21,0	12,3

Наибольший выход продуктов катодного сочетания получен на графитовом катоде, что, по-видимому, свидетельствует о значительном влиянии величины поверхностной концентрации реагирующих веществ. Существенную роль играет также соотношение компонентов. Как правило, более трудновосстанавливаемый компонент должен находиться в большом избытке. Так, при сочетании метилакрилата с акрилонитрилом максимальный выход  $\omega$ -цианвалериановой кислоты получен при молярном соотношении реагентов 1 : 12<sup>5</sup>.

Изученные реакции перекрестного сочетания олефинов представлены в табл. 1, которая хорошо иллюстрирует препаративные возможности данного метода. Некоторые дополнительные сведения о реакции сочетания олефинов можно найти в обзорах<sup>2, 13</sup>.

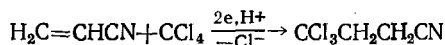
Как показали дальнейшие исследования, в реакцию катодного сочетания с акрилонитрилом и метилакрилатом легко вступают алкилиденмалононитрилы общей формулы<sup>14</sup>:



Существенное влияние на выход продуктов сочетания оказывает природа алкильных заместителей R' и R''. Некоторые количественные характеристики этой реакции представлены в табл. 2. Видно, что увеличение числа углеродных атомов в радикале и особенно разветвление углеродной цепи снижают выход продукта сочетания, очевидно, вследствие пространственных затруднений.

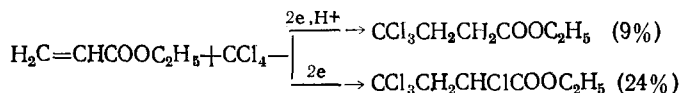
Следует отметить, что активированные олефины способны вступать в реакцию катодного сочетания также с алкилгалогенидами<sup>15</sup>. К сожалению, эта очень интересная реакция изучена лишь на отдельных немногочисленных примерах.

При электровосстановлении смеси акрилонитрила с четыреххлористым углеродом (растворитель — хлористый метилен + вода) на фоне соли Макки получен трихлорбутиронитрил (с выходом по току до 28%)<sup>15</sup>:

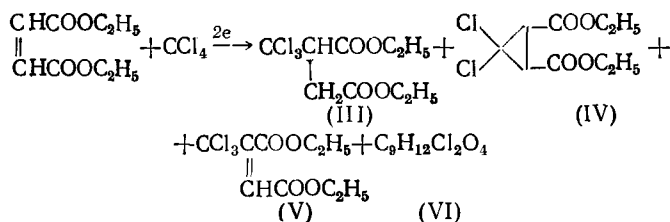


Более легко восстанавливаемым соединением в данной системе является четыреххлористый углерод. Очевидно, первой стадией реакции является переход электронов на молекулу четыреххлористого углерода и образование иона  $\text{CCl}_3^-$ , последний взаимодействует с акрилонитрилом и далее протонируется.

Аналогичная реакция с этилакрилатом протекает менее селективно<sup>15</sup>; образуется смесь по крайней мере двух продуктов:



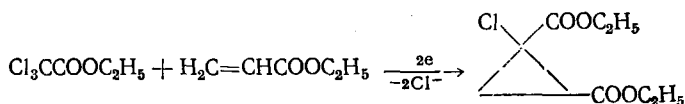
Еще меньшей селективностью характеризуется реакция четыреххлористого углерода с диэтилфумаратом. Интересной особенностью этой реакции является то, что наряду с продуктами линейного строения образуется производное циклопропана.



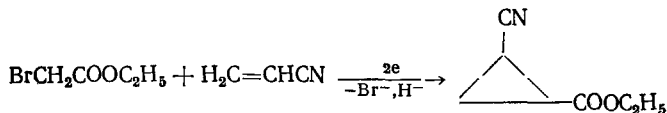
Выход отдельных продуктов сочетания (%) существенно зависит от потенциала катода  $\varphi$ :

Продукт	(III)	(IV)	(V)	(VI)
$\varphi = -1,00 \text{ В}$	11,8	1,7	9,6	1,7
$\varphi = -1,20 \text{ В}$	38	28	49,5	—

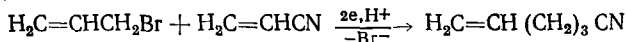
При электролизе смеси этилакрилата с этиловым эфиром трихлоруксусной кислоты (растворитель — N,N'-диметилформамид + дихлоруксусная кислота) на фоне хлорида тетраэтиламмония единственным продуктом реакции является производное циклопропана:



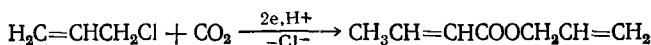
Аналогичный продукт образуется при сочетании эфира бромуксусной кислоты с акрилонитрилом (выход 2,8%)<sup>15</sup>:



Бромистый аллил с акрилонитрилом образует 1-цианооктен-4 с выходом 12,6%<sup>15</sup>:

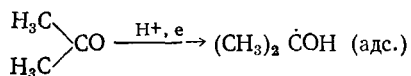


Заканчивая рассмотрение реакций активированных олефинов, следует упомянуть об их взаимодействии с углекислым газом. Например, при электролизе раствора хлористого аллила в ДМФА при непрерывной подаче  $\text{CO}_2$  с небольшим выходом образуется аллиловый эфир кроновой кислоты<sup>15</sup>:

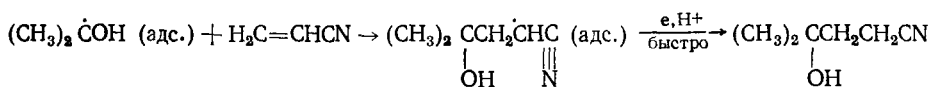


Наличие реакционноспособных частиц на поверхности ртутного катода в присутствии ацетона подтверждено также методом наложения кратковременного импульса тока на фоне треугольной развертки. Ис-

ходя из полученных результатов, сделано предположение<sup>17</sup>, что первичным электродным актом является образование адсорбированных частиц радикального характера:



Реакция в данном случае имеет первый порядок по ацетону; по мере повышения его концентрации до 1 М порядок понижается до нулевого. Это показывает, что молекулы ацетона (или его протонированная форма) адсорбируются на электроде до перехода электрона. На второй стадии реакции адсорбированные радикалы реагируют с акрилонитрилом:



Однако хотя такой механизм согласуется с наблюдаемым изменением тока при пульсации потенциала, его нельзя считать строго доказанным, так как отсутствуют непосредственные измерения, фиксирующие переход одного электрона на молекулу ацетона в первичном электрохимическом акте.

Позднее было показано<sup>18</sup>, что реакцию катодного сочетания ацетона с акрилонитрилом возможно осуществить в нейтральной среде при pH 7. Преимущество нейтральной среды заключается в том, что продукт перекрестного сочетания в этих условиях устойчив и процесс можно использовать для препаративного синтеза  $\gamma$ -гидрокси- $\gamma$ -метилвалеронитрила. При проведении реакции на графитовом катоде в 1 N водном растворе двухзамещенного фосфата калия, подкисленного фосфорной кислотой до pH 7, при 7—8° С, плотности тока 0,02—0,03 а/см<sup>2</sup> и молярном соотношении ацетона и акрилонитрила 12 : 1, выход  $\gamma$ -гидрокси- $\gamma$ -метилвалеронитрила составляет 52% по току и 85% по прореагировавшему акрилонитрилу. Методом измерения дифференциальной емкости установлено, что максимальный выход продукта перекрестного сочетания на ртутном катоде достигается в условиях преимущественной адсорбции акрилонитрила на поверхности электрода<sup>18</sup>.

Вслед за препаративным освоением процесса катодного сочетания ацетона с акрилонитрилом появились многочисленные работы, посвященные рассмотрению области применения данной реакции и распространению ее на другие карбонильные соединения и активированные олефины. Было установлено, что ацетон вступает в реакцию катодного сочетания со многими активированными олефинами, образуя третичные спирты<sup>18, 19</sup>. Поскольку эксперименты были проведены в сравнимых условиях (графитовый катод, 1 N раствор двухзамещенного фосфата калия, молярное соотношение ацетон : олефин = 10 : 1), представляется возможным проследить влияние природы олефина на выход продукта перекрестного сочетания (см. табл. 3).

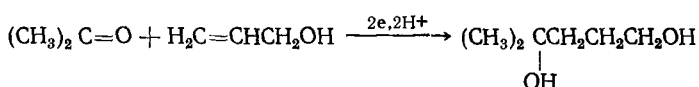
Как следует из табл. 3, наиболее высокие выходы продуктов перекрестного сочетания получены в случае акрилонитрила и метилакрилата, т. е. соединений, имеющих сильно поляризованную связь. Неожиданным явилось то, что ацетон (хотя и с небольшим выходом) вступает в реакцию сочетания с малополярными олефинами, такими как стирол и бутadiен. По-видимому, выходы продуктов сочетания могут быть увеличены, так как имеются указания<sup>20</sup>, что реакцию сочетания ацетона со стиролом удалось провести с выходом 42%, с бутadiеном — 32%, со

ТАБЛИЦА 3

Влияние природы олефина на выход продукта перекрестного катодного сочетания с ацетоном<sup>18, 19</sup> (по веществу)

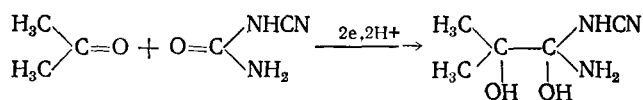
Олефин	Продукт сочетания	Выход
Акрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \end{array}$	73
Метилакрилат	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O}-\text{CO} \end{array}$	70
Дицианбутен-1	$\begin{array}{c} \text{NCCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\   \\ \text{HO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	30
Метакрилонитрил	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CHCN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	20
Метилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O}-\text{CO} \end{array}$	19
Стирол	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	8
Бутадиен	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{C}(\text{CH}_3)_4 \quad \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	6

стильбенем — 45%. Подробного описания условий проведения экспериментов в<sup>20</sup> не приведено. Опубликовано также сообщение<sup>21</sup> о том, что с хорошим выходом осуществлена реакция сочетания ацетона с аллиловым спиртом; при электролизе смеси этих веществ в водном растворе фосфата калия на графитовом катоде получен 2-метилпентадиол-2,5.

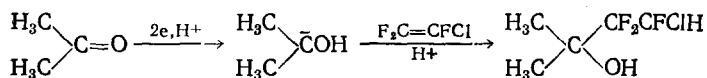


Выход продукта по току составляет ~70%, по прореагировавшему аллиловому спирту — 95÷98%.

Сравнительно недавно описан процесс перекрестного сочетания ацетона с цианмочевиной<sup>22</sup>:



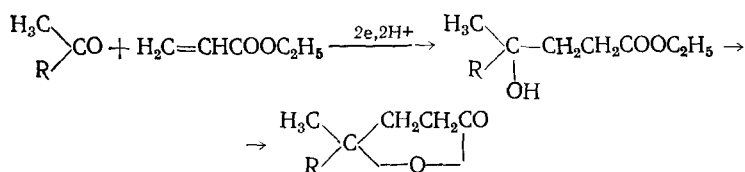
На ртутном катоде в растворе 40%-ной серной кислоты ацетон сочетается с трифторхлорэтиленом с выходом по току ~43%<sup>23</sup>. Предложен следующий механизм реакции:



Эта реакция подобна радикальному присоединению 2-пропанола к трифторхлорэтилену.

В реакцию сочетания, кроме ацетона, вступают многие другие алифатические кетоны. Уже в работе<sup>18</sup> отмечалось, что в реакцию сочетания с акрилонитрилом вступают метилэтилкетон и диэтилкетон с выходами по току 60 и 30% соответственно. В тех же условиях, т. е. в кислой среде, осуществлено<sup>24</sup> сочетание ацетона с метиламил- и метилгексилкетонами с общим выходом продуктов сочетания 70 и 72% соответственно. Таким образом, реакция сочетания в кислой среде вполне приемлема для препаративных целей и в случае высших алифатических кетонов.

Отметим, однако, что в кислой среде значительная часть образующегося оксинитрила (~30%) подвергается омылению<sup>24</sup>. В связи с этим выгоднее осуществлять сочетание кетона с эфиром акриловой кислоты, например этилакрилатом.



В данном случае реакция уже не осложняется процессом омыления, и при соблюдении тех же условий получены достаточно высокие выходы лактонов:

Кетон	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$	$\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_{13}$
Выход, %	80	70	74	42

При сочетании кетонов с эфирами кислоты всегда образуются побочные продукты<sup>24</sup>. Процессы, протекающие при электролизе смеси кетона и эфира, представлены на схеме (М — материал катода).

При протекании сочетания этилакрилата с метилгексилкетонами в водном метаноле, помимо основного продукта  $\gamma$ -лактона (VII), образуются 2-октанол (VIII), количество которого возрастает по мере смещения потенциала в катодную область, этиловый эфир 4-метилдеcanoата (IX), значительные количества которого замечены только при более катодном потенциале, и небольшие количества его метилового эфира (X) со следами метил-4-метокси-4-метилдеcanoата (XI)<sup>24</sup>. Кроме указанных продуктов были также обнаружены в незначительном количестве углеводороды с молекулярной массой 224 и 226, которые были идентифицированы как 7,8-диметилтетрадекан и 7,8-диметилтетрадодекан, соответственно, и диизопропилртуть; пинакона в качестве побочного продукта не обнаружено.

При электролизе в нейтральной среде наблюдается меньшее количество побочных продуктов<sup>19</sup>. В табл. 4 приведены данные по катодному сочетанию различных алифатических кетонов с акрилонитрилом и метилакрилатом. Как в кислой, так и в нейтральной средах наблюдается отчетливое снижение реакционной способности кетона по мере усложнения его углеродного скелета.

Реакция сочетания высших алифатических кетонов с ненасыщенными углеводородами подробно исследована в<sup>25</sup>. Для проведения экспериментов в качестве электролита использовали *n*-толуолсульфонат тетраэтиламмония. Большое значение в этом случае имеет правильный вы-

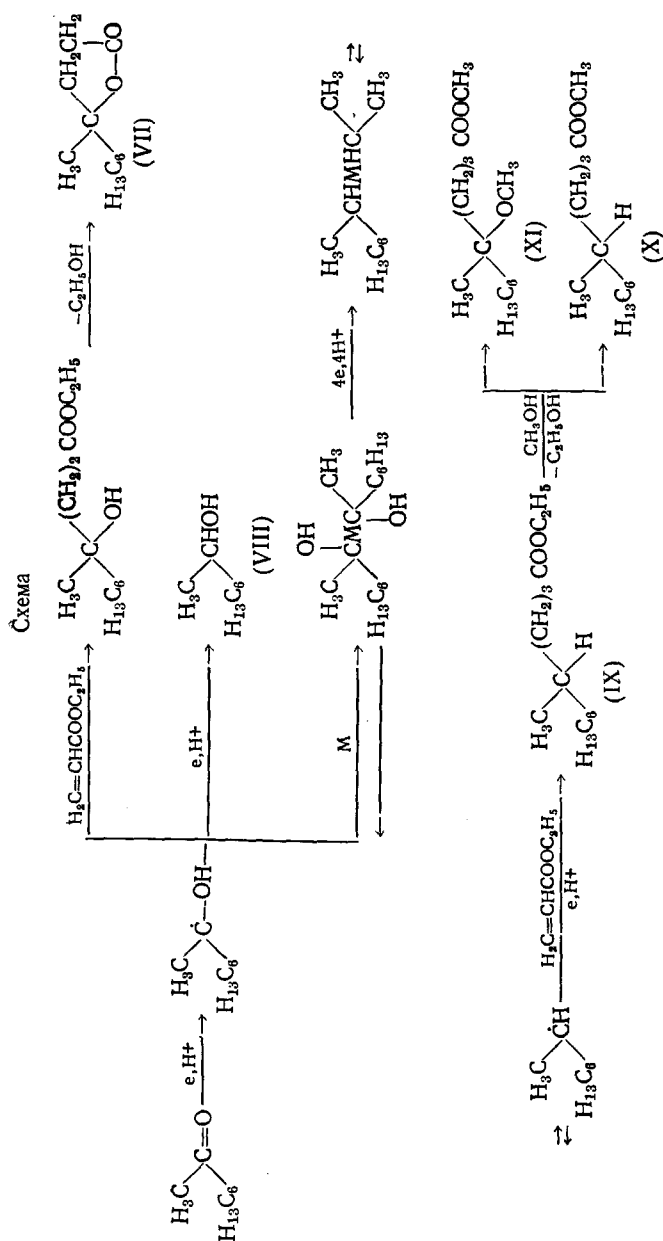


ТАБЛИЦА 4

Влияние строения кетона на выход продукта катодного сочетания алифатических кетонов с акрилонитрилом и метилакрилатом<sup>19</sup>

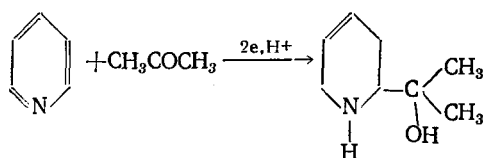
Кетон	Продукт сочетания с акрилонитрилом *	Выход, %	Продукт сочетания с метилакрилатом **	Выход, %
Ацетон	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{OH} \end{array}$	50	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O}-\text{CO} \end{array}$	70
Метилэтилкетон	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	35	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{O}-\text{CO} \end{array}$	30
Диэтилкетон	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{OH} \end{array}$	28	$\begin{array}{c} \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_5\text{C}_2 \quad \text{O}-\text{CO} \end{array}$	21
Циклопентанон	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$	13	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$	19

\* Графитовый катод, 1*N* раствор двухзамещенного фосфата калия.

\*\* Ртутный катод, 20%-ная серная кислота.

бор растворителя. Предварительные эксперименты показали, что катодное сочетание не имеет места в *трет*-бутаноле, *N,N'*-диметилформамиде, монометиловом эфире диэтиленгликоля и *втор*-бутаноле; в метаноле реакция идет с незначительным выходом. Наилучшими оказались смешанные растворители: изопропанол (20%) — диоксан (80%) и изопропанол (25%) — диметилловый эфир триэтиленгликоля (75%). На графитовом электроде сочетание протекает с более высоким выходом, чем на ртутном (табл. 5).

Интересные сведения относительно катодного сочетания ацетона с пиридином приведены в работе<sup>26</sup>, авторы которой показали, что в кислой среде реакция ориентирована преимущественно в  $\alpha$ -положение и протекает с частичным гидрированием пиридинового кольца:



Более подробное исследование этого процесса показало<sup>27</sup>, что наилучшим электродным материалом в данном случае является ртуть. В сравнимых условиях выходы продукта перекрестного сочетания на катодах из Hg, Pb и Cd составляют 85, 59 и 39% соответственно. Для проведения катодного сочетания необходимо использовать кислые растворы, так как в щелочном растворе продукты перекрестного сочетания не обнаружены. Как удлинение углеродной цепи алифатического кетона, так и введение заместителей в ядро пиридина понижают выход продукта сочетания.

Реакции сочетания 4-метилпиридина с ацетоном и *N*-метилпиридина с циклопентанонем подробно исследованы в<sup>28</sup>. Найдено, что в обоих случаях сочетание ориентировано в положение 2 пиридинового кольца. Однако, по мнению авторов<sup>28</sup>, эти реакции не представляют препаратив-

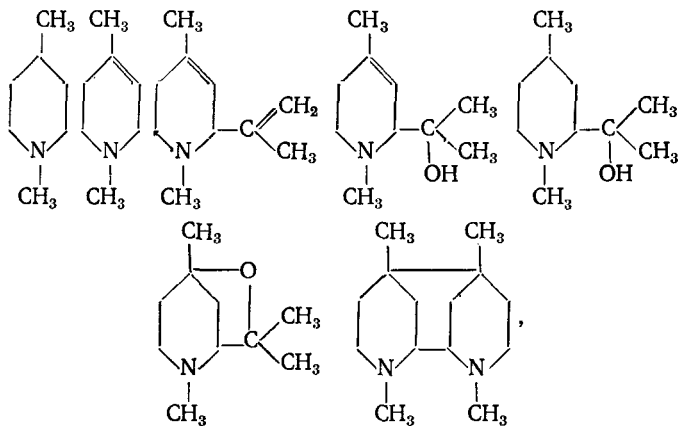
ТАБЛИЦА 5

Продукты сочетания алифатических кетонов  $RCOR'$  с олефинами (плотность катодного тока 0,014 А/см<sup>2</sup>)

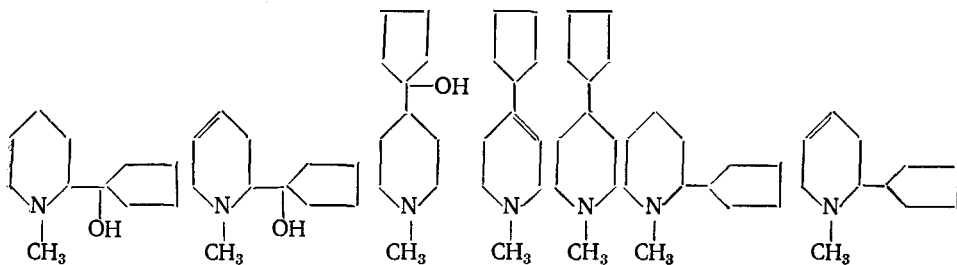
R	R'	Продукт сочетания	Выход, %	
			по кетону	по току
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	18	15
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	22	18
CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_7\text{C}_3 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	18	15
CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	20	17
CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_{15}\text{C}_7 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	18	15
CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_{19}\text{C}_9 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	17	14
CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \text{CH}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_9\text{C}_4 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	12	10
CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_9\text{C}_4 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	5	4
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_7\text{C}_3 \\ \text{H}_7\text{C}_3 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   OH	8	6,5
CH <sub>3</sub> *	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$   OH	10	8
CH <sub>3</sub> **	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_5\text{C}_2 \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$   OH	14	12
CH <sub>3</sub> ***	CH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$   OH	10	10

\* — 1-гексен, \*\* — 1-децен, \*\*\* — 1,3-пентадиен, в остальных случаях — 1-октен.

ного интереса ввиду их малой селективности. Так, при электролизе смеси ацетона с N-метил-4-метилпиридинием найдено образование следующих продуктов:

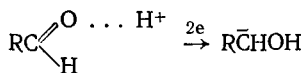


а при восстановлении N-метилпиридиния с цикlopentanоном выделены:



Дальнейшие исследования этой реакции показали, что образование углеводов происходит в результате восстановления третичных спиртов, являющихся первой стадией реакции перекрестного сочетания<sup>29</sup>.

Менее подробно исследованы процессы перекрестного сочетания с участием алифатических альдегидов. Алифатические альдегиды, так же как и алифатические кетоны, восстанавливаются в одну двухэлектронную волну<sup>30</sup>, причем установлено, что электрохимически активной является только протонированная форма альдегида<sup>31</sup>. На первой ступени электровосстановления алифатических альдегидов происходит образование аниона:



Этот анион легко вступает в реакцию с акцепторами Михаэля.

Первое сообщение о принципиальной возможности проведения реакции катодного сочетания с активированными олефинами изложено в японском патенте<sup>32</sup>. Позднее данная реакция была изучена более подробно. Например, показано<sup>33</sup>, что при электровосстановлении смеси уксусного альдегида и акрилонитрила с высоким выходом образуется оксинитрил 1-циано-3-гидроксипутан:

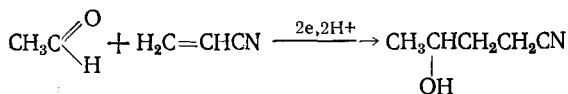
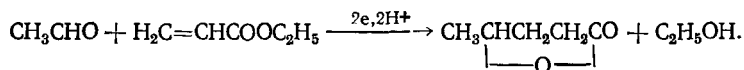


ТАБЛИЦА 6

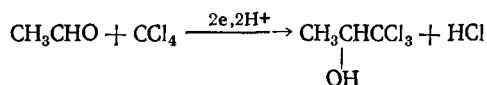
Продукты катодного сочетания алифатических альдегидов с активированными олефинами <sup>34, 35</sup>

Альдегид	Олефин	Продукт сочетания	Выход, %	
			по току	по веществу
CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C=O   O	99	92
CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCOOH	то же	14	52
CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>   OH	34	82
CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH   OH	—	19
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCOOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO   O	86,0	91
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCOOH	то же	20	59
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCN	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN   OH	68	91
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH   OH	6	25
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl   OH	42	86
CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCN	CH <sub>3</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN   OH	80	93

Если вместо акрилонитрила использовать акриловую кислоту или ее эфиры, то в обоих случаях при восстановлении образуются  $\gamma$ -лактоны, так как образующиеся первоначально  $\gamma$ -оксикислоты и их эфиры нестойки в условиях электролиза и омыляются с образованием соответствующих лактонов <sup>34</sup>, например:



Имеющиеся сведения по катодному сочетанию альдегидов с активированными олефинами приведены в табл. 6. (Эти данные относятся к электролизу слабокислых растворов (pH 4—6) с использованием графитового катода <sup>35</sup>.) Показано, что в условиях, описанных в <sup>34, 35</sup>, возможно осуществление перекрестного сочетания альдегидов и с алкилгалогенидами. Так, при электровосстановлении ацетальдегида с четыреххлористым углеродом происходит следующий процесс:



Аналогичная реакция наблюдается при использовании других галогенных соединений, таких как хлористый метилен, хлористый аллил,

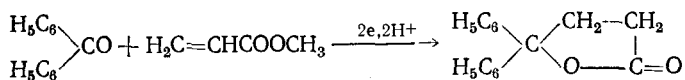
ТАБЛИЦА 7

Продукты перекрестного сочетания альдегидов с галогенным алкилом <sup>34, 35</sup>

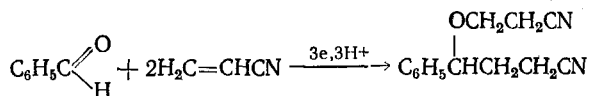
Альдегид	Алкил	Продукт сочетания	Выход, %	
			по току	по веществу
CH <sub>3</sub> CHO	CCl <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CHCCl <sub>3</sub>	72	83
CH <sub>3</sub> CHO	CHCl <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCHCl}_2 \end{array}$	54	79
CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{Cl} \end{array}$	4,8	89
CH <sub>3</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	34,0	82
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	CCl <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCCl}_3 \end{array}$	77,0	86
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHO	CHCl <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCl}_2 \end{array}$	54,6	87
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHO	H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> Cl	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	42,0	86

хлороформ и др. Перекрестное сочетание альдегидов проводят на графитовом катоде в растворах фосфата калия в слабокислой среде (pH 2,0—2,5). Требуемое значение pH поддерживают постепенным добавлением фосфорной кислоты в катодное пространство в процессе электролиза. В табл. 7 приведены продукты, полученные при взаимодействии алифатических альдегидов с алкилгалогенидом.

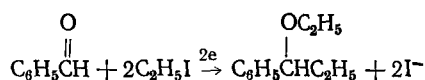
Все рассмотренные выше примеры относятся к реакциям алифатических карбонильных соединений. Для ароматических карбонильных соединений такая реакция не характерна. Однако в концентрированном водном растворе соли Макки удалось осуществить катодное сочетание бензофенона с этилакрилатом <sup>20</sup>. Выход продукта перекрестного сочетания γγ-дифенил-γ-бутиролактона составляет ~25%.



В подобных условиях проведено сочетание акрилонитрила с бензофеноном и бензальдегидом <sup>11</sup>. В последнем случае реакция протекает по уравнению:

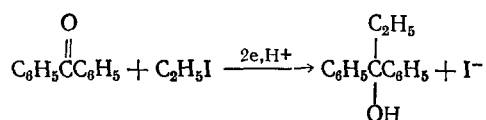


Необычный тип реакции катодного сочетания наблюдали в <sup>36</sup> при электровосстановлении безводной смеси бензальдегида и иодистого этила, которую для придания электропроводности насыщали иодидом тетраэтиламмония. На медном катоде с небольшим выходом осуществляется следующая реакция:

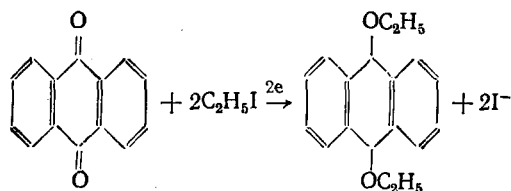


Реакция приводит к образованию этилового эфира этилфенилкарбинола <sup>36</sup>; механизм этой реакции не изучался.

При проведении электролиза смеси бензофенона с иодистым этилом в N,N'-диметилформамиде получен дифенилэтилкарбинол <sup>37</sup>:



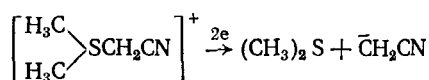
Из антрахинона и иодистого этила получается этиловый эфир 9,10-гидроантрахинона <sup>38</sup>:



#### IV. КАТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

При электролизе растворов ониевых солей в среде с малой протонностью или в апротонных растворителях на катоде создаются условия, благоприятные для восстановления ониевых катионов. Вслед за восстановлением катиона следует его распад, приводящий к генерации нестабильных реакционноспособных частиц. При наличии в растворе веществ, вступающих в реакции с этими частицами, происходит своеобразная реакция катодного сочетания.

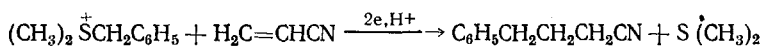
Впервые этот тип реакции осуществлен на примере генерации цианметиленовых анионов <sup>39</sup>:



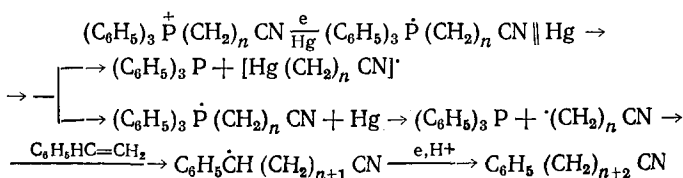
При электролизе раствора такой соли в присутствии акрилонитрила получен глутародинитрил с выходом по току 83%. Реакция, по-видимому, протекает следующим образом:



В тех же условиях при электролизе соли диметилбензилсульфония в присутствии акрилонитрила с выходом 68% получен нитрил 3-фенилмасляной кислоты <sup>39</sup>:



Аналогичная реакция протекает с солями фосфония <sup>40</sup>, но выходы продуктов сочетания значительно ниже (в среднем не превышают 10—13%). Авторы <sup>40</sup> полагают, что реакция осуществляется через промежуточную стадию образования ртутьорганического соединения:

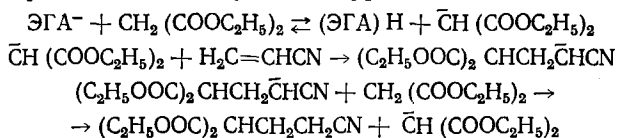


Этим путем синтезированы нитрилы фенилвалериановой ( $n=2$ ), фенилкапроновой ( $n=3$ ) и фенилэнантовой ( $n=4$ ) кислот. К сожалению, из-за низких выходов эта реакция вряд ли найдет препаративное применение. В случае электролиза фосфониевых солей с  $n=1$  не обнаружено ни продуктов димеризации, ни ртутьорганических соединений.

#### V. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ГЕНЕРИРОВАННЫХ АНИОНОВ

За последнее время были предприняты попытки осуществить электрохимическим путем некоторые классические реакции органического синтеза, которые протекают через стадию органического аниона, с использованием электрического тока для генерации последних. Одним из наиболее перспективных направлений в данной области является проведение реакции Михаэля.

Инициирование реакции Михаэля электрохимически генерированными анионами ( $\text{ЭГА}^-$ ), выступающими в роли сильного основания (например для случая конденсации малонового эфира с акрилонитрилом), можно представить следующими уравнениями:



Для того, чтобы реакция прошла практически до конца, достаточно каталитических количеств  $\text{ЭГА}^-$ . Описанный выше процесс осуществлен в<sup>41</sup> при использовании в качестве источника  $\text{ЭГА}^-$  азобензола, который при восстановлении в апротонной среде образует достаточно активные дианионы  $\text{C}_6\text{H}_5\bar{\text{N}}-\bar{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>42</sup>. Проведенные в работе<sup>41</sup> эксперименты показали, что достаточно добавить в раствор 0,0025 моля азобензола на 1 моль малонового эфира, чтобы описанная выше реакция прошла с выходом 75%.

Кроме того,  $\text{ЭГА}^-$  могут быть использованы также для получения продуктов димеризации в том случае, если одно и то же вещество способно выступать в качестве и донора, и акцептора в реакции Михаэля<sup>41</sup>. Данная реакция для 2-циклогексен-1-она может быть записана в следующем виде:

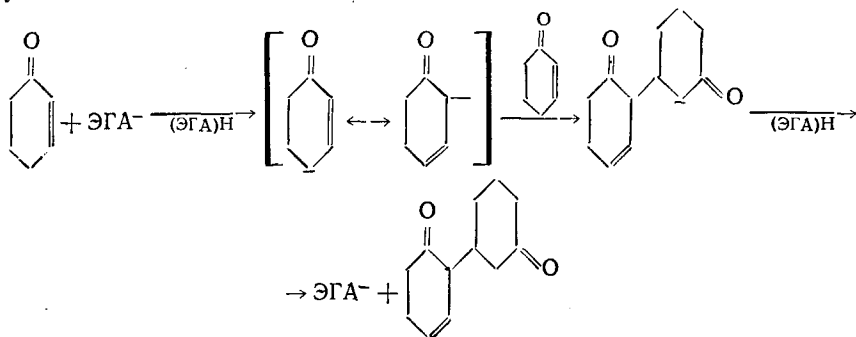
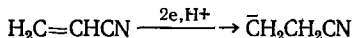


ТАБЛИЦА 8

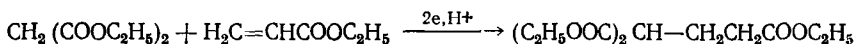
Примеры реакции димеризации иницируемых ЭГА-<sup>41</sup>

Мономер	Димер	Количество восстановленного мономера, %	Выход димера, %
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CN}$	$\begin{array}{c} \text{CN} \\   \\ \text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	1,0	35
$\text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{C}=\text{CHCOOCH}_3$	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{OOCCH}=\text{CHCOOCH}_3 \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	1,5	88
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_2\text{CHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}=\text{CHCHCOOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	2,0	50

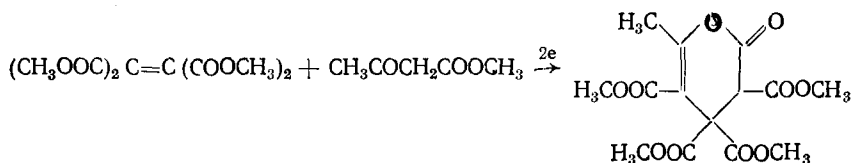
Димер получен с выходом 65 мол.% при восстановлении всего 0,13 мол.% мономера<sup>41</sup>. Аналогично проведены реакции, представленные в табл. 8. Однако в большинстве случаев нет необходимости вводить специальное вещество, генерирующее анионы. В качестве такого вещества может выступать сам акцептор. Так, в рассмотренной выше реакции малонового эфира с акрилонитрилом в качестве источника ЭГА- может выступать акрилонитрил<sup>41</sup>:



На ртутном катоде в растворе N,N'-диметилформамида на фоне фторбората тетрабутиламмония реакция сочетания идет с выходом 18,5% при прохождении 0,024 *фарадей* электричества на 1 моль акрилонитрила. В тех же условиях сочетание этилакрилата с малоновым эфиром проведено с выходом 77% при прохождении 0,055 *фарадей* электричества<sup>41</sup>.



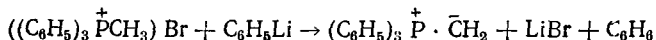
Сочетание метилового эфира этилентетракарбонной кислоты с метиловым эфиром пировиноградной кислоты протекает с выходом 60%<sup>41</sup>.



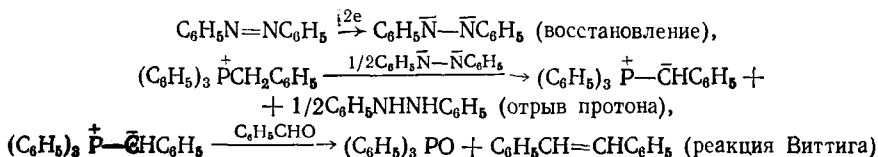
Выход продукта реакции сочетания этилового эфира этилентетракарбонной кислоты с малоновым эфиром равен 93%. Все рассмотренные реакции имеют безусловно препаративное значение. Их своеобразие состоит в том, что электрический ток используется только для регенерации катализатора протекающей химической реакции.

Известная реакция Виттига заключается в превращении карбонильных соединений под действием илидов, которые обычно получают обра-

боткой четвертичной соли фосфония фениллитием.

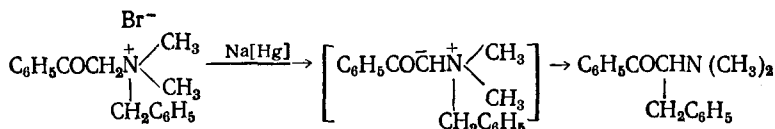


Илиды образуются также электрохимическим путем при электролизе солей фосфония и сульфония<sup>43, 44</sup>. Электрохимическая генерация илида включает в себя окислительно-восстановительную и кислотно-основную реакции. Этот процесс можно осуществить, подвергая электролизу смесь соли фосфония и вещества, легко образующего органические анионы, например азобензола<sup>45</sup>. Электролиз такой смеси при потенциале восстановления азобензола ( $-0,90\text{ В}$ ) приводит к образованию анионов последнего, которые отщепляют протоны от соли фосфония с образованием илида; далее илид взаимодействует с карбонильным соединением, например бензальдегидом. Общая схема протекающих реакций выразится следующими уравнениями:

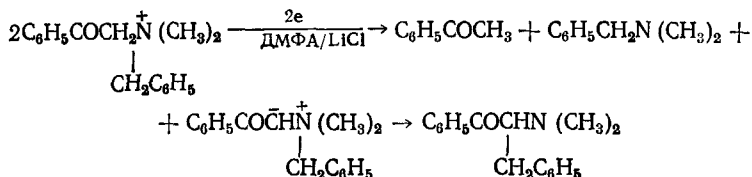


Показано<sup>45</sup>, что при электролизе смеси азобензола, бромид бензилтрифенилфосфония и бензальдегида в безводном  $N,N'$ -диметилформамиде, содержащем бромистый литий, реакция Виттига осуществляется с высоким выходом. По мнению авторов<sup>45</sup>, электрохимическое проведение реакции Виттига имеет определенные преимущества, так как позволяет легко устанавливать желаемую концентрацию основания путем регулирования силы тока и тем самым практически избежать протекания побочных реакций.

Другим примером этой реакции является осуществление электрохимическим путем перегруппировки Стивенса, которая заключается в превращении соли аммония в третичный амин под воздействием, например, амальгамы натрия ( $Na[Hg]$ ):



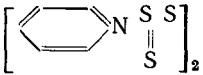
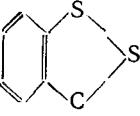
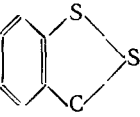
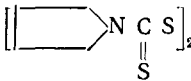
В данном случае в качестве деполаризатора нельзя использовать азобензол, так как он восстанавливается при более отрицательном потенциале, чем бромид бензилдиметилфенациламмония. Однако в качестве деполаризатора можно использовать само исходное вещество<sup>46</sup>. Общая цепь происходящих процессов выражается уравнением:



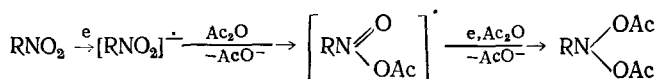
Примером использования электрохимически генерированных оснований для целей органического синтеза является реакция восстановительного ацетилирования. Первоначально этот процесс был изучен на при-

ТАБЛИЦА 6

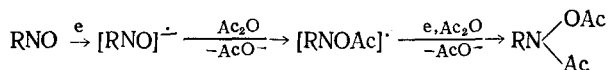
Выход продукта электрохимического метилирования дисульфидов<sup>49</sup>

Исходное вещество	Выход, %	Исходное вещество	Выход, %
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}]_2$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{S}]_2$	82 83		78
$[n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]_2$ $[\text{C}_6\text{H}_5\text{COS}]_2$	85 70		85
$[o\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]_2$ $[o\text{-C}_2\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_4\text{S}]_2$	91 89		78
		$[(\text{CH}_3)_2\text{NCS}]_2$	81
			88

мере ацетилирования N-гетероциклических соединений<sup>47</sup>. Реакция катодного ацетилирования заключается в электролизе смеси нитро- или нитризо соединений с уксусным ангидридом в растворе безводного ацетонитрила. В качестве фонового электролита используется 0,8 М раствор перхлората натрия.



В случае нитрозосоединения процесс может быть записан следующим образом



Из различных нитросоединений получены N,0-диацетил-N-замещенные гидроксил амины со следующими выходами<sup>48</sup>:  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ —54%; *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}_2$ —47%; *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ —57%;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ —55%;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$ —71%; *n*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ —77% и  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$ —87%. Эта реакция, несомненно, имеет препаративное значение.

Интересны данные по электрохимическому ацетилированию и алкилированию в случае катодного расщепления дисульфидов<sup>49, 50</sup>. Реакцию проводят в диметилсульфате или в N,N'-диметилформамиде. Электролизу подвергают смесь дисульфида с алкилгалогенидом или уксусным ангидридом; в первом случае наблюдается реакция алкилирования, во втором — ацетилирования.

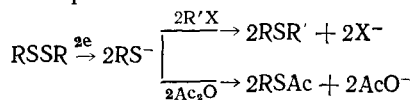


ТАБЛИЦА 10

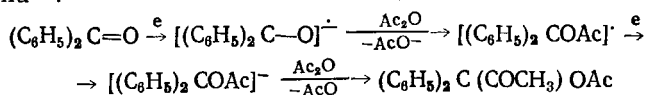
Электрохимическое алкилирование и ацилирование дисульфидов<sup>49</sup>

Исходный дисульфид	Электродный реагент	Выход продукта катодного сочетания, %
CH <sub>3</sub> SSCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	63
CH <sub>3</sub> COSSCOCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	76
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SSC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	92
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>3</sub>	75
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	83
o-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SSC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -o	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	68
то же	CH <sub>3</sub> COCl	39
»	CH <sub>3</sub> I	84
»	(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	91
»	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	76
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC(S)SSC(S)N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOCl	37
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COSSCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	66

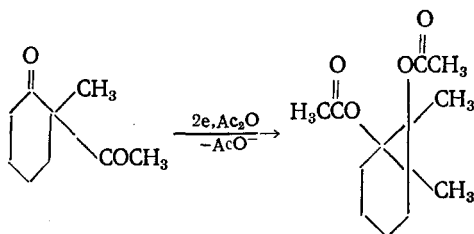
Проведенные эксперименты показали, что в качестве метилирующего агента наиболее удобно использовать хлористый метилен<sup>49</sup>. Полученные при этом в растворе N,N'-диметилформамида на фоне хлористого лития выходы продуктов метилирования приведены в табл. 9.

С другими алкилирующими агентами получены несколько более низкие выходы, но все же их величина остается в пределах, достаточных для осуществления процесса в препаративных целях (см. табл. 10)<sup>49</sup>. Преимущество электрохимического метода алкилирования дисульфидов перед известными химическими в том, что рассматриваемый метод позволяет получать тиоэфиры и в том случае, когда соответствующие тиолы являются нестабильными или вообще не существуют<sup>49</sup>.

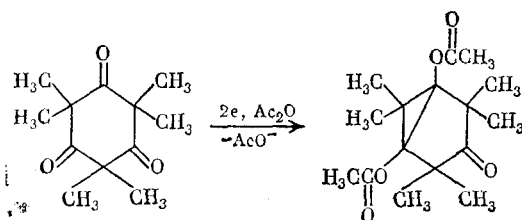
Исследование полярографического поведения бензофенона в растворах ацетонитрила показало, что добавление в раствор уксусного ангидрида подавляет вторую волну восстановления бензофенона. Препаративные процессы электролиза, проведенные при потенциале первой волны, показали, что в указанных условиях происходит ацетилирование бензофенона<sup>51</sup>:



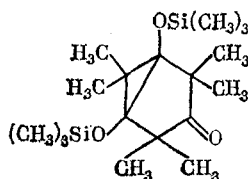
Аналогичным путем удалось осуществить электрохимическое ацетилирование diketонов<sup>52</sup>. Восстановлением 2-метил-2-ацетилциклогексана в растворе ацетонитрила на фоне бромиды тетраэтиламмония при потенциале  $-2,8 В$  (н. к. э.) и непрерывной подаче уксусного ангидрида был получен ацетилированный продукт внутренней циклизации:



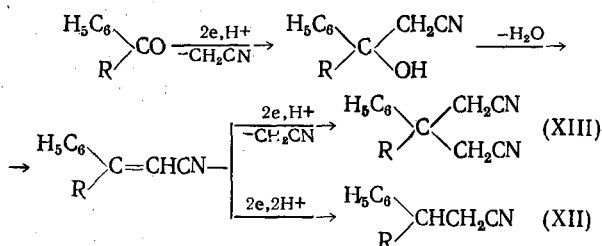
Подобным образом происходит восстановление 2,2,4,4,6,6-гексаметилтриона-1,3,5; выход продукта ацетилирования достигает 71%.



Если вместо уксусного ангидрида в раствор добавлять триметилхлорсилан, то образуется нестабильное триметилсилильное производное<sup>53</sup>:



Необычная реакция обнаружена при восстановлении ароматических кетонов в безводном ацетонитриле; в этих условиях образуются 3-замещенные пропионитрилы и глутаронитрилы<sup>54</sup>. Для объяснения этой реакции предполагается, что образующиеся при переходе электрона на молекулу карбонильного соединения анионы проявляют столь большое сродство к протону, что открывают последний от молекулы растворителя, генерируя анионы  $\text{CH}_2\text{CN}$ .



В случае ацетофенона выход продукта (XII) составляет 35—50%, а (XIII) — 35—45%. Родственные карбонильные соединения — бензальдегид и бензофенон — образуют подобные продукты. Более детальное изучение механизма реакции<sup>55</sup> подтвердило участие анионов  $\text{CH}_2\text{CN}$  в данном процессе.

\* \* \*

Таким образом, реакции катодного сочетания имеют не только научный, но и практический интерес, так как существенно расширяют область применения электрохимических методов в синтезе органических соединений. В связи с этим представляется интересным дальнейшее проведение исследований в этом направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Wawzonek, E. Blaha, R. Berkey, H. Runner, J. Electrochem. Soc., 102, 3, 235 (1955).
2. А. П. Томилов, в кн. Электрохимия 1968. Итоги науки, серия «Химия», ВИНТИ, М., 1970, стр. 166.
3. M. Baizer, J. Petrovich, Progress in Physical Organic Chemistry, v. 7, M. Dekker, N. Y., 1957, p. 189.

4. M. Baizer, J. Anderson, J. Org. Chem., 30, 3138 (1965).
5. С. М. Макаровичина, А. П. Томилов, Ж. общ. химии, 40, 676 (1970).
6. M. Baizer, J. Petrovich, D. Tysse, J. Electrochem. Soc., 117, 173 (1970).
7. M. Baizer, J. Anderson, J. Org. Chem., 30, 1357 (1965).
8. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, С. К. Смирнов, С. Л. Варшавский, Ж. орган. химии, 3, 954 (1967).
9. M. Baizer, J. Org. Chem., 29, 1670 (1964).
10. J. Anderson, M. Baizer, E. Pull, Там же, 30, 1645 (1965).
11. M. Baizer, J. Chruta, J. Electrochem. Soc., 118, 450 (1971).
12. M. Baizer, J. Anderson, J. Org. Chem., 30, 1348 (1965).
13. А. П. Томилов, Ю. Д. Смирнов, С. К. Смирнов, в кн. Электросинтез и электрохимия, «Наука», М., 1975, стр. 66.
14. Ю. Д. Смирнов, С. К. Смирнов, А. П. Томилов, Ж. орган. химии, 10, 1597 (1974).
15. M. Baizer, J. Chruta, J. Org. Chem., 37, 1951 (1972).
16. K. Sugino, T. Nonaka, J. Electrochem. Soc., 112, 1241 (1965).
17. O. Brown, K. Lister, Disc. Faraday Soc., 45, 106 (1968).
18. А. П. Томилов, С. М. Макаровичина, Л. А. Федорова, Г. А. Тедорадзе, Электрохимия, 9, 525 (1973).
19. С. М. Макаровичина, А. П. Томилов, Ж. общ. химии, 41, 2566 (1974).
20. M. Nicolas, R. Palland, Compt. rend., 267c, 1834 (1968).
21. А. П. Томилов, Б. Л. Ключев, Ж. общ. химии, 39, 470 (1969).
22. T. Nonaka, N. Yui, K. Odo, Denki Kagaku, 42, 160 (1974).
23. F. Liska, V. Dedek, M. Nemes, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, 689 (1974).
24. A. Fröling, Rec. trav. chim. des Pays-Bas, 93, 47 (1974).
25. T. Shono, M. Mitani, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chemistry, 1973, 975.
26. T. Nonaka, K. Sugino, J. Electrochem. Soc., 116, 615 (1969).
27. T. Nonaka, K. Sugino, Denki Kagaku, 38, 105 (1970).
28. M. Ferleg, M. Lebe, P. Stern, P. Trska, Coll. Czech. Chem. Commun., 40, 2183 (1975).
29. M. Ferleg, O. Kocian, M. Lebl, J. Lövy, S. Radl, A. Silhankova, P. Stern, Coll. Czech. Chem. Commun., 41, 598 (1976).
30. Б. Г. Солдатов, В. Г. Хомяков, А. П. Томилов, Труды МХТИ им. Менделеева, № 58, 131 (1968).
31. А. П. Томилов, В. Г. Хомяков, Б. Г. Солдатов, ЖВХО им. Менделеева, 14, 230 (1969).
32. Яп. пат. 4920298 (1974); РЖХим., 1975, 5Н71.
33. А. П. Томилов, Б. Л. Ключев, В. Д. Нечепурной, Ж. орган. химии, 11, 1356 (1975).
34. А. П. Томилов, Б. Л. Ключев, В. Д. Нечепурной, Там же, 11, 1984 (1975).
35. Н. Л. Аскеров, С. И. Мехтиева, В. М. Мамедова, А. П. Томилов, А. Е. Портянский, в кн. Новости электрохимии органических соединений. Тезисы докл. IX Всесоюз. совещ. по электрохимии органических соединений, М., 1976, стр. 44.
36. J. Nelson, A. Collins, J. Am. Chem. Soc., 46, 2256 (1924).
37. S. Wawzonek, A. Gundersen, J. Electrochem. Soc., 107, 537 (1966).
38. S. Wawzonek, Там же, 103, 456 (1962).
39. M. Baizer, J. Org. Chem., 31, 3847 (1966).
40. J. Wagenknecht, M. Baizer, Там же, 31, 3885 (1966).
41. M. Baizer, J. Chruta, D. White, Tetrahedron Letters, 1973, 5209.
42. P. Iversen, H. Lund, Там же, 1969, 3523.
43. T. Shono, M. Mitani, J. Am. Chem. Soc., 90, 2728 (1968).
44. T. Shono, M. Mitani, Tetrahedron Letters, 1969, 687.
45. P. Iversen, H. Lund, Там же, 1969, 3523.
46. P. Iversen, Там же, 1974, 55.
47. H. Lund, J. Simonet, Compt. rend., C, 277, 1387, 1379 (1973).
48. L. Klemm, P. Iversen, H. Lund, Acta Chem. Scand., B28, 593 (1974).
49. P. Iversen, H. Lund, Там же, B28, 827 (1974).
50. D. Kunz, H. Hartmann, R. Mayer, Z. Chem., 9, 60 (1969).
51. T. Gurphey, L. Trivedi, T. Layloff, J. Org. Chem., 39, 3831 (1974).
52. T. Gurphey, C. Amelotti, T. Layloff, R. McCerteny, J. Williams, J. Am. Chem. Soc., 91, 2817 (1969).
53. T. Gurphey, R. McCerteny, Tetrahedron Letters, 1969, 5295.
54. E. Abbot, A. Bellamy, J. Kerr, Chem. Ind., 1974, 826.
55. A. Bellamy, Chem. Commun., 1975, 944.