

УДК 54-145.4

О СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ СУЛЬФИДА НАТРИЯ И ЦИАНИДА КАЛИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИИ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

А.Н. Евдокимов, А.В. Курзин

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных
технологий и дизайна, г. Санкт-Петербург
Высшая школа технологии и энергетики

Рассмотрены опубликованные данные о применении спиртовых растворов сульфида натрия и цианида калия в органическом синтезе. Обсуждена возможность реакции алкоголиза сульфидов и цианидов щелочных металлов с образованием соответствующих алкоголятов.

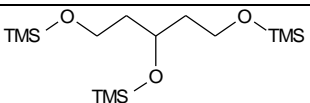
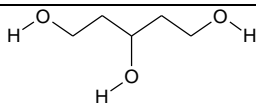
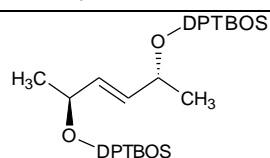
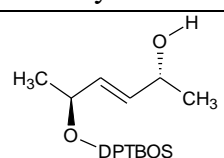
Ключевые слова: сульфид натрия, цианид калия, спирты, алкоголиз, алкоголяты, десилилирование, органические сульфиды, нитросоединения, цианохинолины, переэтерификация.

DOI 10.26456/vtchem2019.3.5

Неорганические соли широко используются в различных областях промышленности, сельского хозяйства, в медицине и в быту. Сульфид натрия, имеющий наибольший объем производства по сравнению с сульфидами других щелочных металлов, применяется в процессах сульфатной варки целлюлозы; дубления кож; производства резины, моющих средств, красителей и др. [1]. Кроме того, он используется в лабораторной практике органического синтеза, например, при получении тиолов, тиоэфиров, дисульфидов, в качестве восстановителя гидропероксидов, ароматических нитросоединений и др. [1]. Спиртовые растворы сульфида натрия также нашли применение в органическом синтезе. В [2] показана высокая эффективность метанольного и этанольного растворов наонагидрата сульфида натрия в качестве реагента для снятия силильных защитных групп. Условия реакций и выходы продуктов гидролиза в случае применения раствора $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в этаноле приведены в таблице 1.

Таблица 1

Применение этанольного раствора нонагидрата сульфида натрия для гидролиза алкоксисиланов

Исходный алкоксисилан	Время реакции, ч	Конверсия алкоксисилана, %	Продукт гидролиза
$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{ODPTBOS}$	18	100	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$
$\text{PhCH}_2\text{ODPTBOS}$	12	100	PhCH_2OH
$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{ODPTBOS}$	12	100	$\text{HC}\equiv\text{C-CH}_2\text{OH}$
	12	100	
$n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{OTBDMS}$	16	<5	Не указан
	12	70	

Примечание. DPTBOS – дифенилтретбутоксисилильная группа; TMS – триметилсилильная группа; TBDMS – третбутилдиметилсилильная группа.

Для сравнения в этой же работе [2] приведено использование водно-спиртовых растворов гидроксида натрия, при этом выходы целевых продуктов гидролиза оказались существенно ниже, объяснить которые мы можем применением низкой концентрации гидроксида, по сравнению с сульфидом натрия. Авторы [3] также предложили использовать растворы сульфида натрия в абсолютном и 95%-ном метаноле при 0°C, комнатной температуре и 50°C для снятия силильной защиты (табл. 2).

Кроме того, в [3] установлено, что под действием раствора Na_2S в метаноле при снятии триметилсилильной защиты образуются сульфиды (табл. 3).

Таблица 2

Применение метанольных и водно-метанольных растворов Na_2S
для снятия силильной защиты

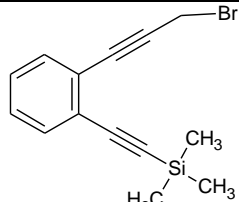
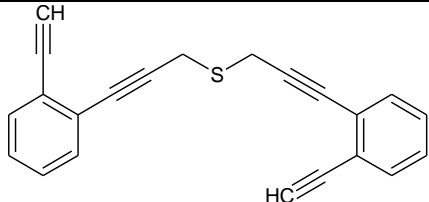
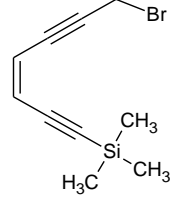
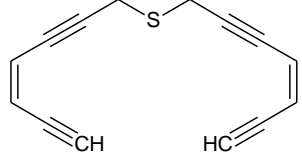
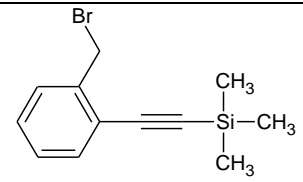
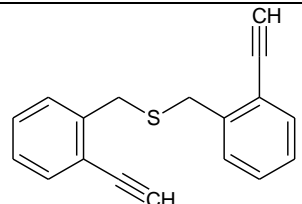
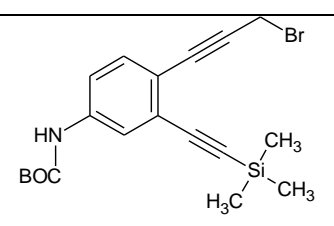
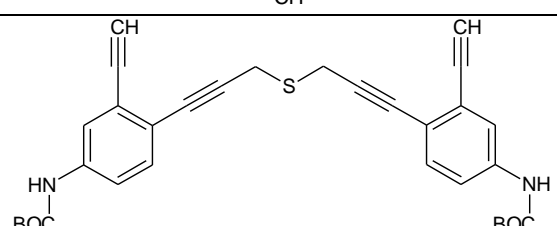
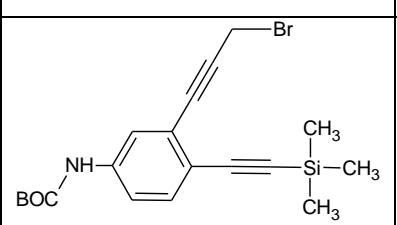
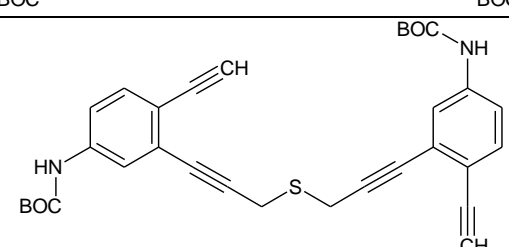
Исходное соединение	Время реакции, ч	Продукт десилилирования	Выход, %
	0,17		90-95
	0,5		80-90
	12		55-65
	24		67-80
	0,17		80-90
	0,5		78-90

Примечание. TBS – третбутилдиметилсилильная группа; TBDPS – третбутилдиметилсилильная группа.

Известно, что одним из способов получения органических сульфидов является взаимодействие галогенопроизводных с сульфидом калия или натрия в различных растворителях [4]. Так, описано получение бис-[3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил]-алкил]сульфидов из соответствующих галогенопроизводных кипячением в этанольном (абсолютном и 95%-ном) и изопропанольном растворах $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

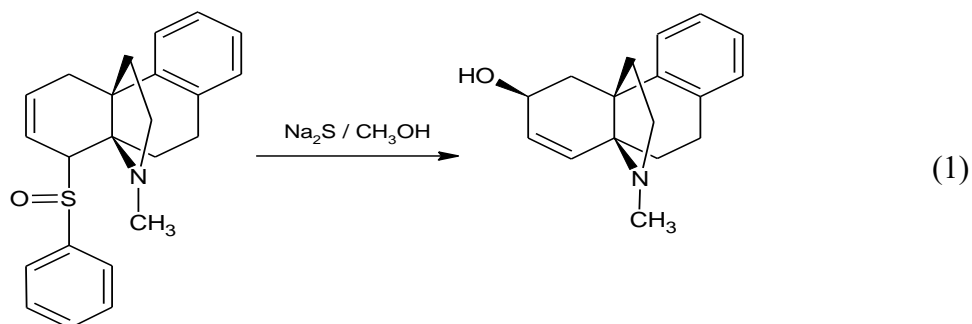
Таблица 3

Образование алкинилсульфидов под действием метанольного раствора Na₂S
(условия реакции: температура от 0°C до комнатной; время 0,5 ч)

Исходное соединение	Сульфид (продукт)	Выход, %
		77
		80
		72
		75
		75

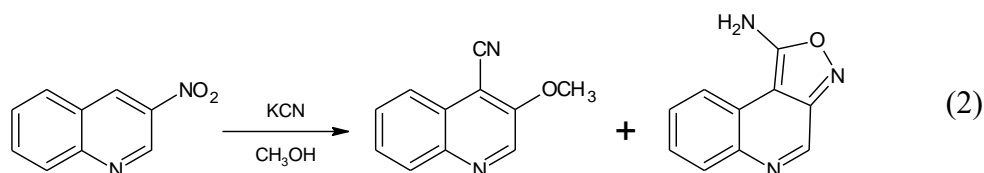
Примечание. BOC – третбутоксикарбонильная группа.

Выходы сульфидов составили 59-95% [5]. По данным [6] метанольный раствор сульфида натрия оказался эффективным агентом для снятия сульфинильной группы:



Раствор $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 95%-ном этаноле также был использован для получения 8,8-дибром-4-тиа-*транс*-бицикло[5.1.0]октана из 3,3-дибром-*транс*-1,2-бис(2-бромэтил)циклопропана [7]. Выход составил 82%.

Как и сульфиды, цианиды щелочных металлов широко используются в промышленности, например, при извлечении золота и серебра из руд, для повышения твердости и износостойкости стальных изделий и др. областях [8]. В органическом синтезе цианиды металлов, например, применяются при получении нитрилов и изонитрилов, ароматических карбоновых кислот по реакции Рихтера и др. [4, 8]. Из всех цианидов щелочных металлов наибольшее применение имеет цианид калия [8], об использовании спиртовых растворов которого в органическом синтезе хорошо известно. Так, при взаимодействии метанольного, этанольного и водно-спиртовых растворов KCN с 3-, 5-, 6-, 7-, 8-нитрохинолинами были получены соответствующие нитрилы метоксихинолинов и аминоксолохинолины [9-11]. Схема реакции (2) в случае взаимодействия 3-нитрохинолина с метанольным раствором цианида калия:



В таблице 4 представлены выходы продуктов взаимодействия нитрохинолинов со спиртовыми растворами цианида калия [9-11].

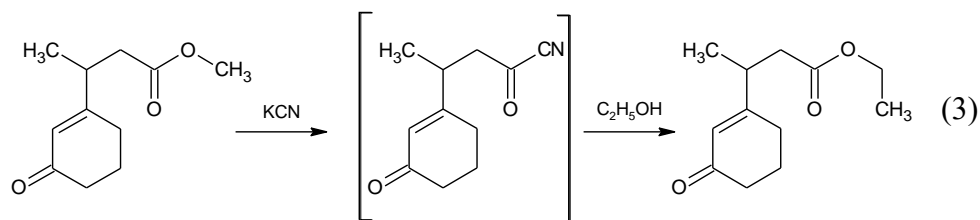
Таблица 4

Взаимодействие нитрохинолинов со спиртовыми растворами KCN

Положение NO ₂ -группы в нитрохинолине	Спирт	Продукты реакции	Выход, %
3	MeOH	3-метокси-4-цианохиолин	62
		1-аминоизоксазоло[3,4- <i>c</i>]хиолин	30
4	MeOH	4-метоксихиолин	78
5	MeOH	5-метокси-6-цианохиолин	39
		1-аминоизоксазоло[3,4- <i>f</i>]хиолин	30
6	MeOH	6-метокси-5-цианохиолин	53
		1-аминоизоксазоло[4,3- <i>f</i>]хиолин	26
	96%-ный EtOH	6-метокси-5-цианохиолин	75
		1-аминоизоксазоло[4,3- <i>f</i>]хиолин	+
	MeOH:H ₂ O (1:1)	6-метокси-5-цианохиолин	+
		1-аминоизоксазоло[4,3- <i>f</i>]хиолин	+
	EtOH	6-метокси-5-цианохиолин	+
		1-аминоизоксазоло[4,3- <i>f</i>]хиолин	+
EtOH:H ₂ O (1:1)	6-метокси-5-цианохиолин	+	
	1-аминоизоксазоло[4,3- <i>f</i>]хиолин	+	
7	MeOH	6-метокси-5-цианохиолин	53
		1-аминоизоксазоло[3,4- <i>h</i>]хиолин	35
8	MeOH	8-метокси-7-цианохиолин	0,5
		1-аминоизоксазоло[4,3- <i>h</i>]хиолин	6,9

Примечание. + продукт образуется, но выход (в %) в [10] не представлен.

Использование спиртовых растворов цианида калия в качестве катализатора переэтерификации описано в литературе. Так, в реакции (3) авторы [12] предполагают, что при взаимодействии цианистого калия с метиловым эфиром образуется промежуточный ацилцианид, который, реагируя с этанолом, дает этиловый эфир:



Эффективность применения спиртовых растворов цианида калия для переэтерификации сложных эфиров представлена в таблице 5.

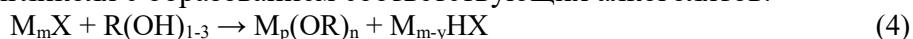
Таблица 5
Применение цианида калия в качестве катализатора переэтерификации

Исходный сложный эфир	Спирт (кол-во катализатора, %)	Условия реакции	Выход сложного эфира, %	Ссылка
метил- <i>E,E</i> -фарнезоат	95%-ный EtOH (0,45; 2)	кипячение, 19 ч	85; 90 (<i>цис</i> - + <i>транс</i> -изомеры)	[13]
	1-PrOH (0,4; 0,45)		90 (<i>цис</i> - + <i>транс</i> -изомеры)	
метилпальмитат	95%-ный EtOH (0,65)	комнатная температура, 19 ч	90	
	1-PrOH (0,45)			
метилбензоат	95%-ный EtOH (2,5)	кипячение, 2,5 ч	65	
	1-PrOH (0,8)	кипячение, 6 ч	50	
метил-3-(3-оксоциклогексенил-1)бутаноат	95%-ный EtOH (2,6)	комнатная температура, 3 ч	100	[12]

В отличие от [12], авторы работы [13] не объясняют каталитического действия цианида калия. Однако если рассматривать его алкоголиз с образованием алкоголята калия, то замену спиртовой составляющей в сложном эфире можно объяснить именно переэтерификацией.

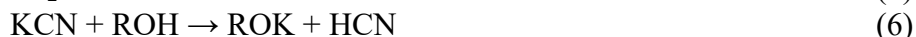
Во всех вышеперечисленных публикациях, описывающих применение спиртовых растворов сульфидов и цианидов щелочных металлов в органическом синтезе, рассматривается только их растворимость. Количественные данные о растворимости сульфидов металлов в спиртах не приводятся в известных справочниках физико-

химических величин. Для спиртовых растворов сульфида натрия обычно цитируется патент [14], в том числе в энциклопедии [1]. В отличие от сульфидов, сведения о растворимости цианидов калия и натрия в спиртах приведены в большинстве справочников. Возможность алкоголиза этих солей при определении растворимости ранее не учитывалась. Растворимость в спиртах и алкоголиз сульфидов, цианидов и некоторых других солей щелочных металлов и слабых неорганических кислот подробно рассмотрены нами в обзоре [15]. Известно [15-20], что соединения щелочных металлов (некоторые соли слабых неорганических кислот, такие как, карбонаты, сульфиды, цианиды, орто- и пиррофосфаты; гидроксиды; неорганические и органические (алкил, диалкил, бис(триалкилсилил)) амиды; гидриды; металлоорганические соединения; ацетилениды и др.) могут вступать при определенных условиях в реакцию алкоголиза (4) с одно- и многоатомными спиртами, а также простыми моноэфирами этиленгликоля с образованием соответствующих алкоголятов:



где: X -- H, алкил, C≡C(H), N, N₃, NH₂, NR₂, N(SiR₃)₂, OH, S, CO₃, PO₄, CN, P₂O₇; M – щелочной металл.

Таким образом, реакция алкоголиза солей аналогична гидролизу. По данным [15-18] сульфид натрия реагирует со спиртами и этиленгликолем, а цианид калия еще и с глицерином (реакции (5) и (6)):



Сдвигу равновесия реакции (5) вправо способствует образование малорастворимого в спиртах гидросульфида натрия, а реакции (6) – летучего соединения HCN. Алкоголиз цианидов соответствует «общему механизму» взаимодействия солей со спиртами с получением алкоголятов, предложенному в [20]: «активный» (или «кислый») водород спирта взаимодействует с анионом соли и ковалентно связывается с образованием обычно газообразного продукта HX. При алкоголизе сульфидов с ростом температуры увеличивается «растворимость» как исходного сульфида, так и образующегося гидросульфида, и равновесие реакции (5) сдвигается в сторону исходных веществ. В отличие от реакции (5), равновесие реакции (6) смещается в сторону продуктов с ростом температуры. Таким образом, благодаря алкоголизу, спиртовые растворы цианидов и сульфидов щелочных металлов могут быть использованы в тех реакциях органического синтеза, которые осуществляются в присутствии сильных оснований -- алкоголятов. Однако, при этом следует учитывать температуру реакции, а также возможность нуклеофильного присоединения гидросульфид- и цианид-анионов, а в случае

осуществления реакций, идущих по радикальному механизму, – и соответствующих радикалов к кратным связям.

Список литературы

1. Lange L., Triebel W. // In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2000. - V. 34. - P. 659–676.
2. Schmittberger T., Uguen D. // Tetrahedron Lett. - 1995. - V. 36, № 41. P. 7445–7448.
3. Natial I., Mukherjee R., Senapati K., Basak A. // Tetrahedron Lett. 2012. V. 56, № 29. P. 4275–4279.
4. Петров А.А. Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учебник для вузов / под ред. М.Д. Стадничука; 5-е изд., перераб. и доп. - СПб.: «Иван Федоров», 2002. 624 с.
5. Просенко А.Е. ω-(4-Гидроксиарил)галогеналканы и серосодержащие антиоксиданты на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03. - Новосибирск, 2000. 244 с.
6. Methods of organic chemistry (Houben-Weyl), V. E21e (additional and supplementary volume), 4th ed. Stereoselective synthesis: bond formation, C–N, C–O, C–P, C–S, C–Se, C–Si, C–Sn, C–Te / Eds.: Büchel K.H., Falbe J., Hagemann H., Hanack M., Klamann D., Kreher R., Kropf H., Regitz M., Schaumann E. - Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 1995. P. 4977.
7. Gassman P.G., Bonser S.M., Mlinaric-Majerski K. // J. Am. Chem. Soc. - 1989. - V. 111, № 7. P. 2652–2662.
8. Gail E., Gos S., Kulzer R., Lorösch J., Rubo A., Sauer M., Kellens R., Reddy J., Steier N., Hasenpusch W. Cyano compounds, inorganic. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. - Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2011. V. 10. P. 673–710.
9. Okamoto T., Takahashi H. // Chem. Pharm. Bull. - 1968. V. 16, № 9. P. 1700–1704.
10. Okamoto T., Takahashi H., Takayama H., Kitagawa T., Ikeda M. // Chem. Pharm. Bull. - 1969. V. 17, № 1. P. 140–144.
11. Huisgen R. // Ann. Chem. 1948. Bd. 559, № 2. S. 101–152.
12. Birch A.J., Corrie J.E.T., Macdonald P.L., Subba Rao G. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I - 1972. P. 1186–1193.
13. Mori K., Tominaga M., Takigawa T., Matsui M. // Synthesis. 1973. № 12. P. 790–791.
14. Beyer H. Process for the production of sodium sulphide // Pat. USA № 2838374 (1958).
15. Евдокимов А.Н., Курзин А.В., Сиваков А.А., Голикова В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61, № 12. С. 14–23; и ссылки, цитируемые в статье.
16. Loder D.J., Lee D.D. Preparation of alkali metal alkoxides // Pat. USA № 2278550 (1942).
17. Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Golikova V.S., Pavlova O.S. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55, № 9. P. 4080–4081.

18. Полторацкий Г.М., Евдокимов А.Н., Голикова В.С., Курзин А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54, № 9. С. 111–112.
19. Евдокимов А.Н., Курзин А.В. // Вестник Тверского государственного университета. Сер.: «Химия». 2017. № 3. С. 78–81.
20. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G., Yanovskaya M.I. The chemistry of metal alkoxides. - New York, Moscow: Kluwer Academic Publisher, 2002. 568 p.

ON THE SODIUM SULFIDE AND POTASSIUM CYANIDE ALCOHOL SOLUTIONS AND THEIR APPLICATIONS IN ORGANIC SYNTHESIS

A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin

Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, Saint
Petersburg
Higher School of Technology and Energetics

The published data on the application of alcohol solutions of the sodium sulfide and potassium cyanide in organic synthesis have been considered. The possibility of alcoholysis reaction for the alkali metal sulfides and cyanides with formation of the corresponding alkoxides was discussed.

Keywords: *sodium sulfide, potassium cyanide, alcohols, alcoholysis reaction, alkoxides, desilylation, organic sulfides, nitro compounds, cyanoquinolines, transesterification.*

Об авторах:

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – кандидат химических наук, зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: eanchem@mail.ru

КУРЗИН Александр Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики, ФГБОУВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», e-mail: zakora@mail.ru

Поступила в редакцию 11 февраля 2019г.