

## دراسة تفاعلات الإرجاع باستخدام فورمات الأمونيوم وحمض الفورميك

الدكتور شعبان عباس\*

الدكتور عبد الكريم الحمد\*

(قبل للنشر في 1997/12/17)

### □ الملخص □

تعتبر فورمات الامونيوم عامل مرجع انتقائي جيد الفعالية وذلك باستخدام وسيط من البلاديوم - كربون (Pd/C) حيث يمكنها إرجاع العديد من الزمر الوظيفية (نيترو، نتريل، أزيد، هالوجين) أضف إلى ذلك كونها سريعة التأثير وثابتة في الشروط العادية من الحرارة. ومن العوامل التي دعت إلى استخدام فورمات الامونيوم كونها غير سامة ويمكن فصلها بسهولة في نهاية التفاعل.

## The study of regaining reaction by using the Ammonium formate and Phormic Acid

Dr.Shaaban Abbas\*  
Dr.Abdol Kareem Al-hamad\*

(Accepted 17/12/1997)

□ ABSTRACT □

The Ammonium formate in presence of Palladium on carbon is very versatile selective and rapid method for catalytic hydrogenolysis of wide variety of function alities Ammonium formate also has advantages of being readily available unexpensive stable and non toxic and can be used in conjunction with either Palladium on carbon (or other palladium derivatives) or Raney nickel catalyst. Moreover it can be added to the reaction in a single portion and products can be easily separated from the reaction mixture.

---

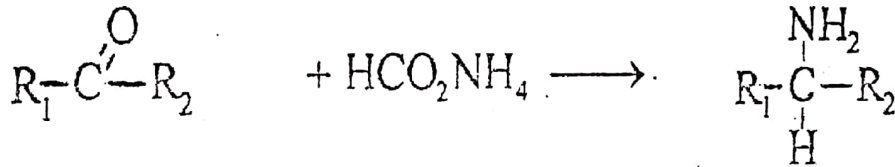
\*prof at faculty of sciences- tishreen university – lattakia- Syria.

## 1- المقدمة:

نظراً للتطور الكبير في مجال المركبات العضوية المرجعة ذات التأثير اللطيف فقد توجهت أنظار الباحثين للتعلم في هذا المجال، وخصوصاً استخدام هذه المرجعات في إرجاع المركبات العضوية متعددة الوظائف الكيميائية.

فمن خلال متابعة الأبحاث السابقة في هذا المجال تبين أن هناك عدد كبير من هذه المرجعات [1] التي يمكن استخدامها في عمليات الإرجاع الانتقائية ونحن في عملنا هذا قمنا باختيار فورمات الأمونيوم ودرسنا تأثيرها كعامل مرجع في عدد من تفاعلات الإرجاع.

من المعروف أنه يمكن تحضير فورمات الأمونيوم بطرائق مختلفة وقد تم استخدامها لأول مرة من قبل العالم Leucart [2] من أجل إرجاع المركبات الكربونيلية إلى المركبات الأمينية الأولية وذلك وفق المعادلة التالية:

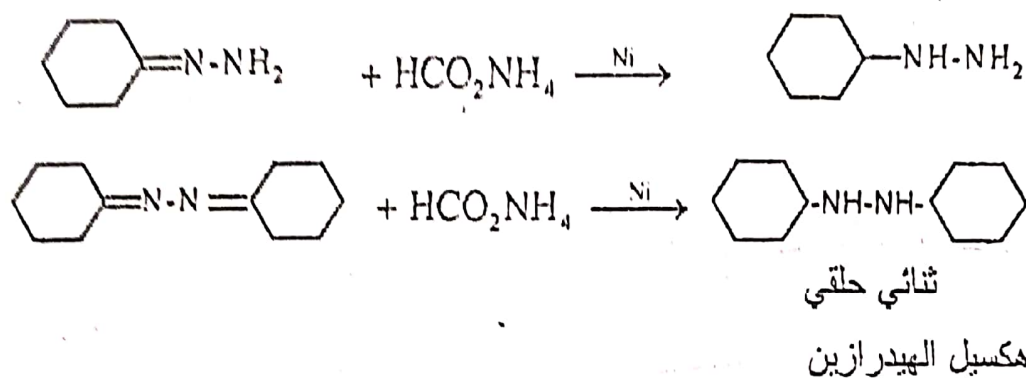


ومن بعد قام العالمان Wallash و Moore بتطوير طريقة Leucart [3,4] وتطبيقها على إرجاع مركبات 1-2 ثنائي كيتون للحصول على الأمين المناسب [5] بالإضافة إلى إرجاع الزمر الكربونيلية المترافقة مع رابطة مضاعفة [6] في المركبات الكيتونية.

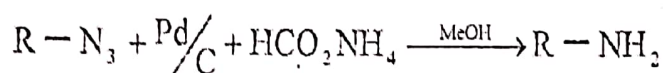
## 2- الزمر التي يمكن إرجاعها باستخدام فورمات الأمونيوم:

### 1-2- إرجاع زمرة الأزيد Azides:

من المعروف من خلال الأبحاث السابقة أنه يمكن استخدام فورمات الأمونيوم في إرجاع مشتقات الهيدرازون Hydrazones والأزبنات Azines وذلك وفق المعادلات التالية:



إنطلاقاً من ذلك تمنا في بحثنا هذا بإرجاع الازيدات Azides إلى المشتقات الأمينية الموافقة وذلك باستخدام فورمات الأمونيوم بحضور البالاديوم كوسيط وذلك وفق مايلي:

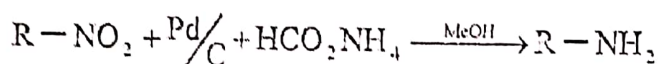


يلاحظ أن فورمات الأمونيوم هي مصدر الهيدروجين المرجع.

## 2-2- إرجاع زمرة النترو Nitro:

من المعروف أن إرجاع زمرة النترو المرتبطة بالكيل الخطي يتم بسهولة بواسطة الهيدروجين وذلك تحت ضغوط مرتفعة وبوجود وسيط من البالاديوم.

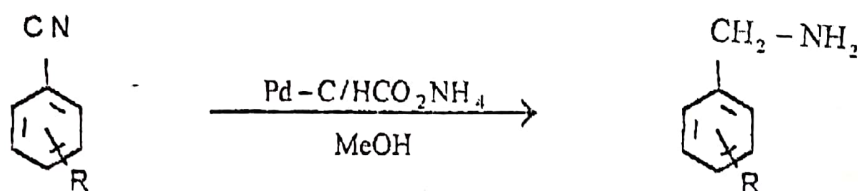
أما عند إستخدامنا لفورمات الأمونيوم فإن التفاعل يتم بسهولة كبيرة جداً ويمكن في هذه الحالة إرجاع العديد من مركبات النترو مثل (مركبات النترو الخطية والعطرية، و نيترو الاستر، ومشتقات الحموض العضوية الحاوية على زمرة النترو). في حالة كون المركب يحتوي على زمرة نيترو واستر معاً فإن الأرجاع باستخدام فورمات الأمونيوم يتم فقط على زمرة النترو دون المساس بزمرة الاستر وذلك وفق التفاعل التالي:



في حالة مركب  $\alpha$ - نيترو الاستر فنحصل باستخدام فورمات الامونيوم على  $\alpha$ - أمينو الاستر المناسب، أما في حالة  $\alpha$ - نيترو الحمض الكربوكسيلي فإن التفاعل يترافق بإطلاق غاز ثنائي أكسيد الكربون  $CO_2$  ونحصل على الكيل الأمين المناسب. من أجل تجنب حذف  $CO_2$  من المركب المرجح يمكننا إضافة خلات الصوديوم في وسط حمضي (حمض الخل  $pH = 5$ ) ولابد من الإشارة هنا إلى أننا لم نتمكن باستخدام هذه الطريقة من الحصول على نتائج جيدة.

### 2-3- إرجاع زمرة النتريل Nitriles Groupe:

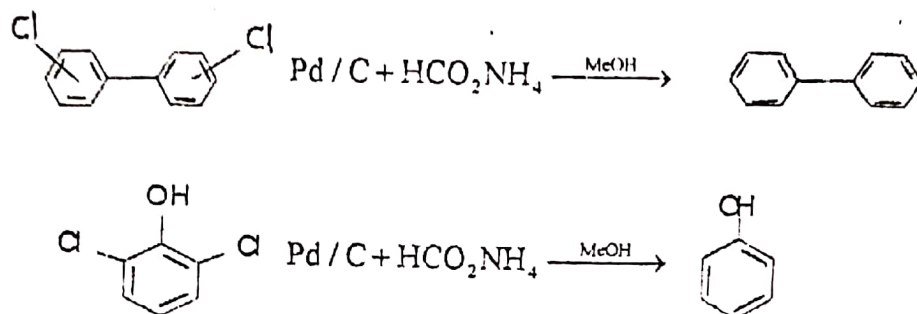
إن الطريقة التقليدية لإرجاع مركبات النتريل إلى مركبات الكيل أمين هي باستخدام الهيدروجين وبوجود وسيط من معدن البالاديوم ( $Pd/C$ ) [7] أما باستخدامنا فورمات الأمونيوم في عمليات إرجاع مركبات النتريل تبين أنها فعالة ويترافق التفاعل بمرود عالي وخصوصاً في حالة ارتباط مجموعة النتريل مع نواة عطرية وذلك وفق التفاعل التالي:



### 3- نزع الهالوجين من المشتقات الهالوجينية العطرية:

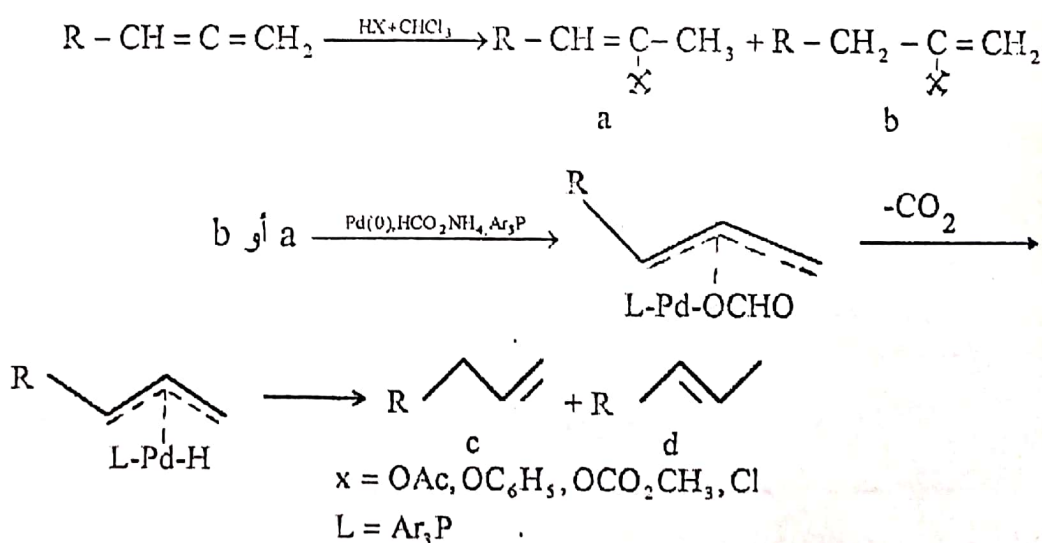
من المعروف أن عملية نزع الهالوجين من المشتقات العطرية تتم باستخدام غاز الهيدروجين وذلك تحت ضغوط عالية وباستخدام الوسائط المعدنية أو هيدريد الليثيوم والالمنيوم  $LiAlH_4$  أو بوجود هيدريد الأيزوبوتيل والالمنيوم

وقد توصلنا من خلال عملنا إلى أنه باستخدام فورمات الامونيوم وبوجود البالاديوم كوسيط يمكن إرجاع المشتقات الهالوجينية الأحادية والمتعددة وذلك وفق التفاعل التالي:



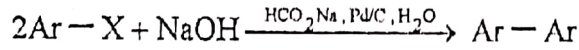
#### 4- اصطناع مشتقات الاوليفينات - 1 :

كان الهدف من هذا الاصطناع هو تصنيع مركبات أوليفينية تقع الرابطة المضاعفة فيها في الموقع 1 بينما يرتبط الاوليفين في موقع آخر بزمر مختلفة [ميثيل، أستر، فينيل الاستر، كربونات، كلوريد، الفينوكسيد أي المركبين a و b] لقد تم اصطناع المركبين a و b انطلاقاً من المركبات الالينية المقابلة ومن ثم عولجت هذه المركبات بواسطة فورمات الامونيوم وبوجود معقد من ثلاثي فينيل فوسفين بالاديوم كوسيط هذا المعقد الذي يسمح بتحضير المركب c و d وذلك وفق المعادلات التالية:

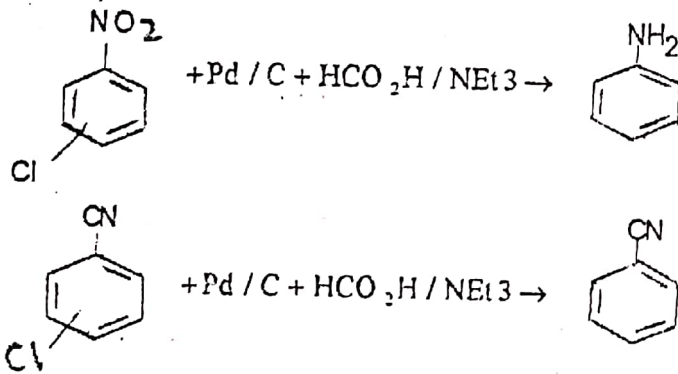


## 5- تطبيقات حمض الفورميك في الكيمياء العضوية:

من المعروف أنه بالإضافة إلى الدور الهام لفورمات الامونيوم في تصنيع البلاستيك الحاوي على أستر [8] يمكن أيضاً إنطلاقاً منها تصنيع كل من فورمات النحاس [9] وفورمات الصوديوم وفورمات ثلاثي إيثيل أمين التي تتمتع جميعها بدور هام في تفاعلات الوساطة العضوية فيمكن مثلاً استخدام فورمات الصوديوم [10] في تحضير المركبات العطرية إنطلاقاً من المشتقات الهالوجينية العطرية وذلك وفق التفاعل التالي:



لقد استخدمنا حمض الفورميك في عملية إرجاع الهاليدات العطرية المرتبطة بزمرة نيترو أو سيانو وتبين أنه يمكن إرجاع زمرة النيترو إلى الأمين المناسب بالإضافة إلى نزع الهالوجين أما في حالة زمرة السيانو فتتم عملية حذف الهالوجين دون المساس بزمرة السيانو ذلك بسبب أن ذرة الكربون في الحلقة البنزنية المرتبطة بالكلور أكثر فقراً بالالكترونات من ذرة الكربون في زمرة السيانو لذلك فالهيدريد يهاجم الحلقة البنزنية مسبباً حذف الهالوجين منها [11].



## 6- القسم العملي:

### 6-1- طرائق إرجاع الازيدات Azides:

نحل 0.1 Mol من الازيد في 100 ml من الميثانول ومن ثم نضيف 0.1 Mol من فورمات الامونيوم أي ما يعادل (0.65 g) وكذلك (0.1 g) من الوسيط Pd/C ثم نسخن المزيج التفاعلي حتى درجة غليان الميثانول لمدة 3-4 ساعة بعد ذلك نبرد ونقوم بعزل وسيط البالاديوم بواسطة الترشيح ونضيف إلى المحلول كمية من الماء معادلة لكمية المحل المستخدم ثم نستخلص بواسطة CHCl<sub>3</sub> ونجفف فوق Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ثم نرشح بعد ذلك نبخر المحل فنحصل على الأمين الموافق بمردود يتراوح بين (74-95 %).

مثال:

إرجاع بنز أزيد نأخذ 0.1 Mol من هذا المركب أي 12 g وتتبع الخطوات الواردة في طريقة التحضير المذكورة أعلاه فنحصل على 7.5 g من الأنيلين بمردود قدره 80 % .  
درجة غليان هذا المركب 184 °C  
طيف IR (CCl<sub>4</sub>) هذا الطيف مطابق لطيف الأنيلين المذكور في المراجع العلمية.

### 6-2- طريقة إرجاع زمرة النترو Nitro:

نحل 0.05 Mol من مركب النترو في 40 ml من الميثانول، ومن ثم نضيف (0.1 g) من الوسيط Pd/C و 0.05 Mol أي ما يعادل (3.2 g) من فورمات الامونيوم نحرك المزيج التفاعلي مغناطيسياً لمدة (30-40) دقيقة وذلك عند الدرجة العادية من الحرارة بعد إنتهاء التفاعل نرشح للتخلص من الوسيط ومن ثم نغسل الميثانول بالماء ونستخلص الطبقة العضوية بواسطة CHCl<sub>3</sub> ومن ثم نجفف فوق Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> لمدة 24 ساعة ثم نرشح وبعدها نقطر للتخلص من المحل ونفصل الأمين بواسطة كروماتوغرافيا على عمود من السيليكاجيل مردود التفاعل يتراوح (98-30%).

مثال - 1 إرجاع نيتروبنزن نأخذ 0.05 Mol من هذا المركب أي (6.15 g) بعد إتمام تفاعل الإرجاع كما هو وارد في الطريقة العامة نحصل على 5 g من مركب درجة غليانه تساوي 184 °C وطيف IR في CCl<sub>4</sub> له مطابق لطيف الأنيلين مردود هذا التفاعل هو 62 % حيث يحتوي هذا الطيف على القمم المميزة التالية (3380 - 3310 cm<sup>-1</sup>) هذه القمة مميزة للأمينات العطرية كذلك يلاحظ إختفاء القمة (1560 cm<sup>-1</sup>) المميزة لزمرة النترو.

مثال - 2 إرجاع 1- نيترو بروبان إلى 1- أمين بروبان.

استخدمنا في هذا التفاعل (4.5 g) من 1- نيتروبروبان فحصلنا على (2.2 g) من 1- أمين بروبان المردود بحدود 70 % درجة غليان هذا الأمين هي 49 °C .  
طيف IR في CCl<sub>4</sub> يعطي قمة عند (3370 - 3230 cm<sup>-1</sup>) عريضة موافقة للأمينات الأولية وهناك قمة أخرى عند (1640 - 1570 cm<sup>-1</sup>) موافقة أيضاً للأمينات الأولية كذلك يلاحظ إختفاء القمة الدالة على زمرة النترو عند (1540 cm<sup>-1</sup>).

### 6-3- طريقة إرجاع زمرة النتريل Nitriles:

يتم إرجاع زمرة النتريل بنفس الطريقة المذكورة في الفقرة (6-2).



مثال: نأخذ 0.05 Mol من بنزو نتريل أي (5.15 g) فنحصل في نهاية هذا التفاعل على (2.9g) من بنزيل أمين.

درجة الغليان  $186^{\circ}\text{C}$

طيف IR في  $\text{CCl}_4$  يعطي قمة عند ( $3250 - 3420 \text{ cm}^{-1}$ ) كذلك يلاحظ إختفاء القمة ( $2230 \text{ cm}^{-1}$ ) الموافقة لزمرة النتريل ولقد أجرينا مطابقة لهذا الطيف مع طيف IR لبنزيل أمين المأخوذ من المراجع العلمية فكان مطابقاً له.

#### 6-4- طريقة نزع الهالوجين من المشتقات الهالوجينية العطرية:

نحل 0.1 Mol من هاليد الأريل في 100 ml من الميثانول ثم نضيف 0.1 Mol من ثلاثي أيتيل فورمات الأمونيوم أي ما يعادل إلى (1.5 g) وكذلك (0.1 g) من Pd/C نحرك المزيج مغناطيسياً وبوجود غاز خامل عند الدرجة العادية من الحرارة ونستمر بالتحريك حتى إنتهاء التفاعل بعد ذلك نرشح لعزل الوسيط المستخدم ونغسل المزيج بإضافة كمية من الماء ونستخلص بواسطة  $\text{CHCl}_3$  ومن ثم نجفف المزيج فوق  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  بعد ذلك نرشح ومن ثم نقتطع لطرده المحل المستخدم ونحصل على المركب المطلوب بمرودود يتراوح بين (84 - 80) %.

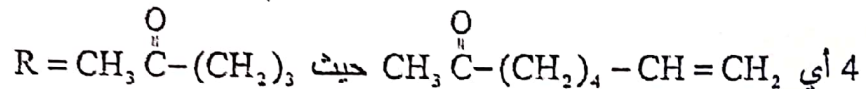
مثال: إرجاع P- كلورو بنزو نتريل في هذا التفاعل نستخدم 0.1 Mol من هذا المركب ونتبع الخطوات المذكورة في الطريقة العامة فنحصل على (8.4 g) من بنزو نتريل بمرودود (82) %.

درجة الغليان  $188^{\circ}\text{C}$ .

طيف IR في  $\text{CCl}_4$  يظهر إختفاء القمة الموافقة ( $480 \text{ cm}^{-1}$ ) وهي قمة مميزة للرابطة C-Cl وبقاء القمة الموافقة لزمرة النتريل ( $2230 \text{ cm}^{-1}$ ) هذا الطيف قورن مع طيف IR نـ بينزو نتريل الموجود في المراجع العلمية فكان مطابقاً له.

#### 6-5- طريقة اصطناع مشتقات الاولييفينات 1- :

مثال: تحضير 7- أوكتن، 2- ون (المركب c وأيزوميره d) في المخطط المذكور في الفقرة



إلى المزيج المؤلف من 3 ml من دي أوكسان و 0.02 Mol من فورمات الأمونيوم أي مايعادل (1.3 g) و 0.01 Mol من أليل أسيتات أي ما يعادل (1.6 g) المركب a في المخطط المذكور أعلاه وكذلك (1.5 g) من  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_4$ ، نضيف إلى المزيج السابق 0.001 Mol من  $\text{PbO}_3$  أي ما يعادل (0.26 g) ومن ثم نحرك المزيج التفاعلي مغناطيسياً

عند الدرجة (0-10°C) لمدة ساعة واحدة، نرشح بعد ذلك لفصل الوسيط المستخدم ونبخر المحل وبعد ذلك نفصل الأوليفين المطلوب بواسطة الكروماتوغرافيا على عمود من السيليكاجيل وذلك باستخدام محل (هكسان + إيثير) بنسبة (1/20) فنحصل على المركب c بمرادود يصل إلى 79%.

طيف IR في  $CCl_4$  يعطي  $3020\text{ cm}^{-1}$  دلالة على وجود الرابطة المضاعفة وكذلك هنالك قمة عند القيمة  $2975\text{ cm}^{-1}$  و  $1420\text{ cm}^{-1}$  وقمة أخرى عند  $900\text{ cm}^{-1}$  وقمة عند  $1715\text{ cm}^{-1}$  موافقة لزمرة الكيتون وقمة أخرى عند القيمة  $1640\text{ cm}^{-1}$  موافقة للرابطة المضاعفة. هذا الطيف مطابق لطيف IR لمركب هو 7- أوكتن، 2- ون (المركب c).



- 1- Johustone R. A. W, Wilby A. H., Chem. Rev. 1985, 85, 129.
- 2- Leucart R., Ber Desch Chem. Ges. 1885. 18 2341.
- 3- Wallach O. Ber Desch Chem. Ges. 1891. 24 3992.
- 4- Moore M. L. Ory React 1941. 5 . 301
- 5- Chubb F. Hay A. S. Sandin R. B. , J Am. Chem Soc. 1953 75 6042 and referances eited there in.
- 6- Mousserou M. Jacquier R. Zauboun R Bull. Soc Chem FR. 1953. 974
- 7- Rabinowitz M. in the Chemistry of the cyano group Ruport- Z (ed) inter Science puleli. shrs. Landon 1971 - 301.
- 8- Hughs V. I. KIR henbuum and Engineering CO, C. D. 1960- 54 - 962.
- 9- French putent 9690 24 (1950) Company de products Chemigues d. c. A. 1952. 46.
- 10- Bamfield P. Cuann P. M. Synthesis 1978 - 537.
- 11- Brown H. C., and Krishuamurthy S., J. Ame. Chem. Soc. 1973 - 95 - 1669.