

Г. И. КУДРЯВЦЕВ и Е. А. ШИЛОВ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В РЕАКЦИИ КАННИЦАРО

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 2 XI 1948)

А. Реакция Канницаро в присутствии перекисей. Современные сведения о значении перекисей в реакции Канницаро скудны и противоречивы. Предположение об их участии в реакции связано с гипотезой Хабера и Вильштеттера о радикальном механизме реакции Канницаро⁽¹⁾. Хараш и Фой в 1935 г. сообщили предварительные данные для бензальдегида, толуилового и анисового альдегидов⁽²⁾, из которых следует, что реакция Канницаро в отсутствие перекисей вообще не идет (температура опыта в их сообщении не указана); малые количества перекиси производят значительный каталитический эффект; хлорное железо действует гораздо слабее. Наблюдения Хараша и Фой нашли в той или иной степени подтверждение в сообщениях Урушибара и Такебаяши⁽³⁾ для дисмутации бензальдегида и Чут, Орчард и Райт⁽⁴⁾ — для 5-бромфурфурола.

Однако позднее Александер⁽⁵⁾, исследуя перекисный эффект в реакции бензальдегида, пришел к заключению, что прежние наблюдения ошибочны и что перекиси вообще неактивны, по крайней мере, в этом случае реакции Канницаро.

Ввиду того значения, которое имеет вопрос о действии перекисей для теории реакции Канницаро, мы еще до появления статьи Александера экспериментировали в этом направлении. Наши опыты показали вполне определенно, что для бензальдегида в водно-спиртовой и в водно-диоксановой среде и для *m*-бензальдегидсульфоната в воде реакция Канницаро идет с измеримой скоростью при полном отсутствии перекисей и в присутствии антиоксидантов, причем кинетические константы оказываются при прочих равных условиях постоянными и совпадают по величине с константами для обычных препаратов альдегидов, не подвергавшихся специальной очистке от перекисей.

Однако, в отличие от Александера, мы получили явные доказательства каталитического действия перекисей в реакции Канницаро. Перекись водорода или перекись бензоила, добавленные в количестве 0,04—0,1 мол. %, весьма заметно ускоряют падение щелочного титра смеси, и притом тем сильнее, чем больше добавлено перекиси. Константы 3-го порядка для бензальдегида и 4-го порядка для *m*-бензальдегидсульфоната заметно падают с временем, приближаясь к нормальной величине, что происходит, без сомнения, за счет легко констатируемого разложения перекисей в присутствии щелочи.

Возможно, что в условиях Александера, отличавшихся от наших повышенной температурой (100° в водно-метанольном растворе), перекиси разлагались так быстро, что не успевали оказать заметного действия.

В табл. 1 и 2 приведены некоторые из результатов наших экспериментов с перекисями. Значения k_3 для бензальдегида и k_4 для *m*-бензальдегидсульфоната в присутствии перекисей, ввиду их заметного хода, даются для одной и той же степени превращения, именно для 6%. В отсутствие перекиси k_3 и k_4 остаются, как обычно, постоянными во все время опыта.

Таблица 1

Бензальдегид, 50° (начальные концентрации: щелочи 0,27—0,28 М, бензальдегида в 40% этаноле 0,55—0,56 М, в 50% диоксане 0,28 М)

№ опыта	Качество бензальдегида	Растворитель	Добавки	k_3
1, 2	Очищен от перекисей	40% этанол	—	0,0016
3	Не очищен	То же	—	0,0016
4	» »	»	Перекись бензоила 0,0002 М	0,0021
5	Очищен от перекисей	»	Гидрохинон 0,006 М	0,0017
6	То же	50% диоксан	—	0,0019
7	»	То же	Перекись бензоила 0,00059 М	0,0040

Таблица 2

Натрий-*m*-бензальдегидсульфонат, вода, 50° (начальные концентрации альдегида и щелочи 0,086—0,089 М, ионная концентрация 0,172—0,178 М)

№ опыта	Добавки	k_4
1	—	0,57
2	H ₂ O ₂ , 0,00005 М	0,69
3	H ₂ O ₂ , 0,0001 М	0,82
4	H ₂ O ₂ , 0,0001 М + Fe ^{II} , 0,0039 М	0,86
5	H ₂ O ₂ , 0,0018 М	1,03

Из данных табл. 1 и 2 следует, повидимому, заключить, что присутствие перекиси в реакции Канниццаро приводит к появлению некоторого нового реакционного потока. Основное превращение идет независимо от перекиси под действием одного только гидроксил-иона.

Б. Реакция Канниццаро в присутствии металлических катализаторов. Каталитические влияния металлов в реакции Канниццаро были отмечены впервые Делепином и Оро в 1937 г. (6) при изучении гидрогенизации на платине и никеле некоторых альдегидов. На 10 лет позже Пирл открыл (7), что серебро, восстановленное из его окиси, вызывает нормальную дисмутацию у ароматических альдегидов с окси-группой в орто- или пара-положении, которые неспособны, как известно, реагировать при действии одной только щелочи.

Чтобы расширить круг данных о каталитических эффектах в реакции Канниццаро, мы проследили влияние некоторых других ме-

таллических и неметаллических добавок для бензальдегида и салицилового альдегида.

Оказалось, что при дисмутации бензальдегида проявляют каталитическое действие, кроме серебра, никель, кобальт и медь, притом только в форме металла. Гидроокиси одно- и двухвалентной меди, никеля и кобальта неактивны, так же как гидроокиси железа и марганца. Не действует как катализатор и металлическое железо. Се-

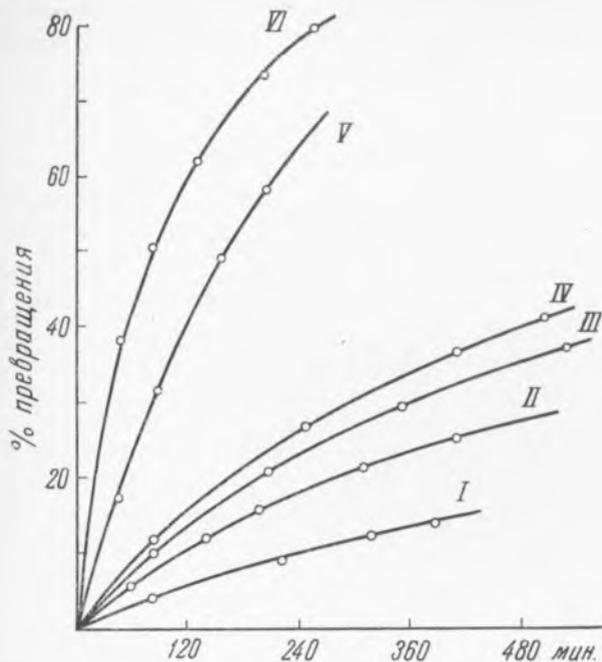


Рис. 1. Реакция Канницаро в присутствии катализаторов; I — без добавок, II — Cu (0,18 M), III — Ni (0,18 M), IV — Co (0,18 M), V — Ag (0,18 M), VI — Ag (0,1 M). Растворитель 40% этанол, кроме VI, где растворитель 50% диоксан. Концентрация бензальдегида 0,54 M, щелочи 0,27 M. Температура 50°

ребро активно и в виде окиси, что объясняется его способностью восстанавливаться до металла при действии ароматических альдегидов.

Салициловый альдегид также вступает в реакцию в присутствии серебра, никеля и кобальта, но не железа.

Реакция Канницаро в присутствии катализаторов идет без заметного образования побочных продуктов и дает выхода, близкие к теоретическим. По степени каталитического эффекта металлы располагаются в таком порядке: $Ag > Co > Ni > Cu$ (рис. 1). Впрочем, отношения могут измениться в зависимости от способа приготовления и состояния катализатора.

Связь каталитических эффектов металлов и перекисей с механизмом реакции Канницаро мы имеем в виду рассмотреть в другом месте. Теперь отметим только, что каталитическое действие металлов в реакции Канницаро, несомненно, связано с их способностью вызывать реакции дегидрогенизации.

Методические данные. Бензальдегид освобождался от перекисей путем обработки его бензольного раствора (1:1) сначала подкисленным раствором железного купороса, потом концентрированной соляной кислотой и чистой водой. После высушивания безводным серноокислым натрием бензольный раствор бензальдегида

перегонялся с добавкой гидрохинона в атмосфере водорода. Альдегид проверялся на отсутствие перекиси по Харащу, Мак-Нэб и Майо⁽⁸⁾ и по Баху⁽⁹⁾. Кинетические опыты ставились, как описано раньше⁽¹⁰⁾.

Серебряный катализатор готовился восстановлением окиси серебра бензальдегидом в присутствии щелочи по Пирлу⁽⁷⁾; металлический кобальт — прокаливанием кобальтоксалата в токе водорода; никель — из сплава Рэни или восстановлением окиси цинковой пылью; металлическое железо — электролитическим восстановлением; медь — осаждением цинковой пылью из раствора медного купороса.

Институт органической химии
Академии наук УССР

Поступило
16 X 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Haber u. R. Willstätter, Ber., **64**, 2844 (1931); J. Weiss, Trans. Farad. Soc., **37**, 782 (1941). ² M. Kharash and M. Foy, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1510 (1935). ³ Urushibara and Takebayashi, Bull. Chem. Soc. (Japan), **12**, 328 (1937). ⁴ W. Chute, W. Orchard and G. Wright, J. Org. Chem., **6**, 157 (1941). ⁵ E. Alexander, J. Am. Chem. Soc., **69**, 289 (1947). ⁶ M. Délépine et A. Horeau, C. R., **204**, 1605 (1937). ⁷ J. Pearl, J. Org. Chem., **12**, 79, 85 (1947). ⁸ M. Kharash, M. McNab and F. Mayo, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2523 (1933). ⁹ А. Бах, ЖРФХО, **29**, 373 (1897). ¹⁰ Е. Шилов и Г. Кудрявцев, ДАН, **63**, № 6 (1948).