

А. Ф. РЕКАШЕВА и Г. П. МИКЛУХИН

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ АЛКОГОЛЯТАМИ АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 3 III 1951)

Действительный механизм реакций Тищенко, Канницарро и Меервейна — Пондорефа до настоящего времени не выяснен.

Известно, что при диспропорционировании альдегидов (реакция Канницарро) под влиянием гидроокиси калия, растворенной в тяжелой воде, выделяемые спирты не содержат дейтерия, связанного с углеродом (1). Следовательно, в процессе реакции восстанавливаемые молекулы альдегида черпают водород для образования новых С—Н-связей из окисляемых молекул его, а не из гидроксильных групп воды, гидроокиси калия и др. Перемещение водорода от атома углерода одной молекулы к атому углерода другой происходит непосредственно, без участия растворителя в этом процессе.

Вопрос о подобии механизмов реакций диспропорционирования и восстановления альдегидов по Меервейну — Пондорефу обсуждался неоднократно (2, 3). Поэтому не лишено интереса выяснить, имеется ли сходство между этими реакциями в отношении источника водорода новой С—Н-связи, возникающей при превращении молекулы альдегида в молекулу соответствующего спирта.

Ниже приведены данные, свидетельствующие о том, что при восстановлении фурфурола и бензальдегида этилатом алюминия в присутствии тяжелого спирта ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$) продукты восстановления — фурфуриловый и бензиловый спирты — не содержат дейтерия, связанного с углеродом. Таким образом, и в этом процессе, как и при реакции Канницарро, имеет место непосредственное перемещение водорода от атомов углерода восстановителя (этилат алюминия, или этиловый спирт) к атомам углерода альдегидов.

О ПЫТЫ

К раствору этилата алюминия в этиловом спирте ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$) прибавлялось определенное количество альдегида, смесь перемешивалась и оставлялась при комнатной температуре в закрытой колбе. Через несколько дней из смеси отгонялся растворитель, а остаток перегонялся с водяным паром. Спирт, образовавшийся из альдегида, извлекался из отгона эфиром и после удаления последнего перегонялся с елочным дефлегматором. Собирались фракции, кипящие в пределах 169—172° для фурфурилового и 202—205° для бензилового спиртов.

Полученные спирты сжигались в токе воздуха над окисью меди при 700—800°. Вода от сжигания спиртов анализировалась на содержание в ней дейтерия флотационным методом.

Тяжелый этиловый спирт готовился прибавлением к абсолютному спирту определенного количества окиси дейтерия. Через сутки производилось обезвоживание спирта с помощью металлического кальция. Для изотопного анализа образец тяжелого спирта сжигался над окисью меди. Плотность воды от сожжения (и, следовательно, содержание в ней дейтерия) определялась флотационным методом.

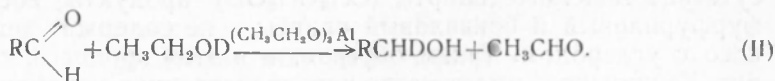
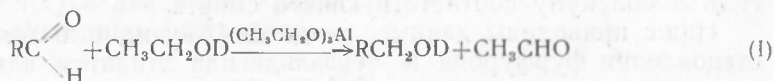
Спирты обменивают с водой только гидроксильные атомы водорода (4), поэтому концентрация дейтерия в гидроксильных группах этилового спирта должна быть в 6 раз больше, чем концентрация его, найденная путем анализа воды от сожжения.

В спиртах, образующихся при восстановлении фурфурола и бензальдегида, дейтерий может находиться как в связях с углеродом, так и в гидроксильной группе. Нас интересовало наличие дейтерия в С—Н-связях: дейтерий из гидроксильных групп спиртов удалялся при перегонке их с водяным паром. Обычно 10—15 г спирта оказывались смешанными в отгоне с 1000—1500 мл воды. При этом в гидроксильных группах молекул спирта могло оставаться, согласно расчету, только очень мало дейтерия (5—7 γ). Сожжение фурфурилового и бензилового спиртов ведет к разбавлению содержащегося в них дейтерия, соответственно, в 6 и 8 раз, что снижает окончательную поправку на гидроксильный дейтерий до величины (1 γ), несущественной при нашей точности измерений (5—10 γ).

Прежде чем перейти к обсуждению результатов опытов, следует еще раз подчеркнуть, что вопрос об источнике водорода гидроксильных групп фурфурилового и бензилового спиртов нами не выяснялся. Первоначальный источник его при описанной постановке опытов вообще не может быть установлен, так как гидроксильные атомы водорода вновь образующихся спиртов обмениваются с таковыми этилового спирта.

Результаты опытов и обсуждение

К углеродному атому восстанавливаемых альдегидов атом водорода может перемещаться или от атома углерода (I) или от атома кислорода (II)



В первом случае при условии, что процесс перемещения водорода от атома углерода одной молекулы к атому углерода другой происходит без участия растворителя (т. е. если водород перемещается от углерода к углероду непосредственно), в С—Н-связях молекул выделяемых нами фурфурилового и бензилового спиртов дейтерия не будет.

Напротив, если источником новых С—Н-связей служат атомы водорода гидроксильных групп восстановителя, или же если в переносе атомов водорода от атома углерода одной молекулы (восстановителя) к атому углерода другой (альдегида) участвует растворитель (например, благодаря промежуточной ионизации водорода С—Н-связей восстановителя), то в С—Н-связях вновь образовавшихся спиртов должен содержаться дейтерий.

При перемещении водорода от кислорода в новой С—Н-связи дейтерия должно быть столько же, сколько его было в гидроксиде тяжелого этилового спирта.

При переносе водорода от углерода к углероду с участием растворителя дейтерия в С—Н-связях должно быть несколько меньше. Концентрация дейтерия в С—Н-связях должна при этом соответствовать равновесной его концентрации при полном обмене всех гидроксильных атомов дейтерия и водорода этилового спирта с перемещающимся водородом.

Эти последние величины приведены в графе «вычислено» в табл. 1, в которой сведены результаты наших опытов.

Таблица 1

Восстановление фурфурола и бензальдегида этилатом алюминия в тяжелом этиловом спирте

№№ опытов	Вес в граммах			Время реакции в час.	Содержание дейтерия в γ			
	альдегида	C ₂ H ₅ OD	(C ₂ H ₅ O) ₃ Al		в гидроксиде этанола	в воде от сожжения спиртов	в С—Н-связях спирта.	
							по анализу воды	вычислено
Фур. 1 . . .	9,6	16,0	7,0	168	6600	21	126	4600
Фур. 2* . . .	11,6	32,0	7,0	72	6600	28	168	5500
Фур. 3 . . .	17,4	24,0	5,0	210	7100	14	84	5500
Бенз. 1 . . .	15,7	24,0	7,0	168	6600	11	88	5100
Бенз. 2* . . .	15,7	30,0	5,0	72	6600	18	144	5400
Бенз. 3 . . .	15,7	24,0	6,5	144	7100	11	88	5500

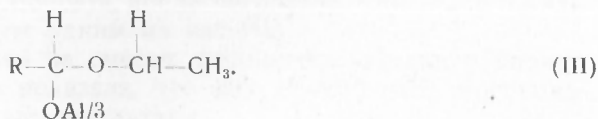
* Эти опыты отличаются от остальных тем, что реагирующие смеси после смешения кипятились 1 час с обратным холодильником и после этого оставались на указанное в таблице время при комнатной температуре.

Данные, приведенные в табл. 1, не оставляют сомнения в том, что источником водорода С—Н-связей, возникающих при восстановлении фурфурола и бензальдегида, служат атомы водорода, связанные с атомами углерода в молекулах восстановителя, причем переход водорода от атомов углерода одного соединения к атомам углерода другого происходит непосредственно, т. е. без участия растворителя.

Небольшое увеличение плотности воды от сожжения обоих спиртов (по сравнению с обычной водой) следует приписать недостаточной очистке анализируемой воды, загрязнению исследуемого спирта продуктами побочных реакций, содержащих дейтерий, и, возможно, другим причинам.

Обсуждавшиеся до настоящего времени (5, 6) механизмы реакции восстановления альдегидов алкоголями можно грубо разделить на две группы.

К первой из них относятся механизмы, предполагающие образование промежуточных соединений типа полуацеталей:



Ко второй группе можно отнести механизмы, предполагающие, что процесс восстановления протекает с промежуточным образованием свободных радикалов (3, 7). Последнее предположение обсуждалось также применительно к реакции Канницарро. Г. И. Кудрявцев и Е. А. Шилов (8) недавно убедительно доказали каталитическое влияние перекисей на процесс диспропорционирования альдегидов.

Данные настоящего исследования еще не позволяют сделать выбор между предлагаемыми механизмами. Захват водорода C—H-связи радикалом происходит, очевидно, без участия в этом процессе растворителя. Но и при реакциях, протекающих с промежуточным образованием соединений типа III, водород этих последних, согласно предположению многих авторов (1), перемещается внутримолекулярно, т. е. опять же без участия растворителя.

В связи со сказанным необходимо отметить, что в противоположность ионным процессам, протекающим за счет полярных O—H- и подобных им связей, в реакциях с участием свободных радикалов очень часто взаимодействуют неполярные C—H-связи. Так, при электролизе калиевой соли тридегтероксусной кислоты CD_3COOH в обычной воде выделяющийся метан имеет состав CD_4 . Следовательно, к метильному радикалу, образуемому при электролизе соли, присоединяется не водород от O—H-связи растворителя, а от C—D-связи другой молекулы кислоты (9). Подобные процессы идут и при электролизе других солей органических кислот (10). В согласии с этим в последних работах Г. А. Разуваева и сотр. (12) убедительно показано влияние степени полярности различных связей на течение реакций с участием свободных радикалов.

Настоящее исследование проведено в лаборатории, руководимой действительным членом Академии наук УССР А. И. Бродским, которому мы благодарны за ряд ценных указаний и дискуссию.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
28 XI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Fredenhagen u. K. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., A 181, 379 (1938); W. E. Doering, T. I. Taylor and E. F. Schoenewaldt, Journ. Am. Chem. Soc., 70, 455 (1948). ² H. Meerwein u. R. Schmidt, Lieb. Ann., 443, 221 (1925). ³ J. Weiss, Trans. Farad. Soc., 37, 782 (1941). ⁴ Г. П. Миклухин, Усп. хим., 17, 663 (1948). ⁵ А. Л. Уайлдс, Органические реакции, Сборн. 2, стр. 194, 1950. ⁶ Т. Берзин, Усп. хим., 10, № 5, 606 (1941). ⁷ H. Meerwein, Journ. pract. Chem., 147, 211 (1936). ⁸ Г. И. Кудрявцев и Е. А. Шилов, ДАН, 64, 73 (1949). ⁹ K. Clusius u. W. Schanzer, Zs. phys. Chem., A 192, 273 (1943). ¹⁰ W. Schanzer u. K. Clusius, ibid., A 190, 241 (1942). ¹¹ A. Kruis u. W. Schanzer, ibid., A 191, 301 (1942). ¹² Г. А. Разуваев и Ю. А. Ольдекоп, ДАН, 64, 77 (1949); ЖОХ, 19, 1483, 1487 (1949); Г. А. Разуваев и М. А. Шубенко, ДАН, 67, 1049 (1949).