

А. Ф. РЕКАШЕВА и Г. П. МИКЛУХИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин^{ым} 7 VII 1951)

Перемещения атомов водорода от одного соединения к другому происходят при многих химических процессах. Исследуя продукты реакции, чаще всего удается установить, какие из реагирующих соединений служат донорами водорода. Однако однозначное выяснение того, какие атомы водорода соединения-донора перемещаются к акцептору, возможно, повидимому, только с помощью метода меченых атомов.

Благодаря этому методу оказалось возможным установить, что некоторые реакции осуществляются за счет обычно неабильных атомов водорода С—Н-связей, причем водород перемещается от молекул донора к молекулам акцептора непосредственно, т. е. без участия в этом процессе растворителя или иных веществ, присутствующих в реакционной смеси. Так, при реакции Канниццаро ⁽¹⁾ образование спирта обусловлено непосредственным перемещением водорода от С—Н-связи одной молекулы альдегида к С—Н-связи другой. Показано также, что при электролизе солей жирных кислот ⁽²⁾ образующиеся радикалы при диспропорционировании передают атомы водорода друг другу без участия иных молекул. Далее, при взаимодействии формальдегида с перекисью водорода в тяжелой воде образуется легкий водород ⁽³⁾, что свидетельствует о прямом объединении двух атомов водорода, происходящих из двух молекул формальдегида. Наконец, в нашей последней работе ⁽⁴⁾ было найдено, что при восстановлении альдегидов спиртами (в присутствии алкоголятов алюминия) протекает тот же процесс непосредственного перемещения атомов водорода от С—Н-связей спирта (алкоголята) к углероду восстанавливаемого альдегида.

Мы считали заслуживающим внимания изучение подобных реакций и с этой целью занялись исследованием путей перемещения водорода при восстановлении солей диазония различными соединениями. В этом сообщении описаны результаты опытов восстановления солей диазония тяжелым этиловым спиртом C_2H_5OD .

Восстановление твердых *n*-нитро- и *m*-хлорфенилдиазонийхлоридов производилось нагреванием их с тяжелым этиловым спиртом на водяной бане. После окончания реакции спирт отгонялся, а из остатка выделялся углеводород отгонкой с водяным паром. Спирт очищался повторными фракционными перегонками, в конце над окисью кальция и с добавкой металлического натрия. Углеводород высушивался натрием и фракционировался. Очищенные спирт и углеводород сжигались и воды от сжигания анализировались на содержание в них дейтерия обычным флота-

ционным методом. В отличие от обычно применяемой методики (5), мы, с целью экономии дейтерия, не применяли большого избытка спирта (30—40 мл тяжелого спирта на 0,1 моля исходного амина). В связи с этим выходы углеводов были небольшими.

Деаминарование 3-нитро-4-аминотолуола было произведено в водно-спиртовом растворе по обычному методу (6). Раствор амина (16 г) в обычном абсолютном спирте (50 мл) смешивался с концентрированной серной кислотой (24 г), диазотировался нитритом натрия (8,2 г) в 6% окиси дейтерия (10 мл), и полученная смесь кипятилась с обратным холодильником на водяной бане до прекращения выделения азота. Спирт отгонялся с дефлегматором и очищался, как описано выше. Из остатка после отгонки спирта 3-нитротолуол был выделен перегонкой с водяным паром. Полученные спирт и углеводород сожжены и воды проанализированы.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Полученные углеводороды	Содержание дейтерия в γ			
	в воде от сожжения этилового спирта	в гидроксиде этилового спирта	в воде от сожжения углеводорода	
			найд.	выч.
Нитротолуол 1	410	2460	21	492
2	445	2670	9	534
3	440	2640	26	528
4	—	—	11	—
Хлорбензол 1	380	2280	24	456
2	370	2220	11	444
3-нитротолуол 1	560	3360	17	480
2	630	3780	5	540

При сожжении органического соединения (над окисью меди, в токе сухого воздуха) дейтерий, присутствующий в каком-либо положении молекулы, разбавляется остальным водородом, имеющимся в ней. Зная содержание дейтерия в воде от сожжения спирта, легко видеть, что содержание его в гидроксиде спирта до сожжения было в 6 раз больше, так как молекула этилового спирта содержит 6 атомов водорода. Эти величины приведены в третьей графе табл. 1.

Если бы диазогруппа солей диазония замещалась при восстановлении водородом гидроксильной группы спирта, то содержание дейтерия в том положении углеводорода, которое ранее было занято диазогруппой, должно было бы соответствовать содержанию дейтерия в гидроксильной группе этилового спирта. В воде от сожжения данного углеводорода количество дейтерия было бы меньше во столько раз, во сколько дейтерий разбавляется водородом при сожжении. Если в молекуле углеводорода было n атомов водорода, а содержание дейтерия в гидроксиде этилового спирта составляло A , то содержание дейтерия в воде от сожжения углеводорода, при условии, что в его образовании участвует водород OH-группы спирта, должно было бы равняться A/n . Цифры, полученные путем такого расчета, приведены в последней графе табл. 1. Сравнение этих величин с экспериментально найденными убеждает в том, что при восстановлении солей диазония этиловым спиртом к образующимся углеводородам перемещаются атомы водорода не от OH, а от CN-связей восстановителя. Небольшое утяжеление вод от сожжения по сравнению со стандартной водой объясняется как загрязнением

