

Г. П. МИКЛУХИН и А. Ф. РЕКАШЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОСФОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 VI 1952)

Возможность восстановления солей диазония фосфорноватистой кислотой была доказана 50 лет назад ⁽¹⁾, и этот метод дезаминирования получил с тех пор широкое распространение ⁽²⁾. Существуют косвенные доказательства того, что эта реакция протекает по цепному механизму с участием свободных радикалов, причем предполагается, что углеводородные радикалы соли диазония объединяются с атомами водорода, связанными в фосфорноватистой кислоте с фосфором, а не с кислородом ⁽³⁾. Однако никаких доказательств этого предположения в литературе нет.

Полученные нами экспериментальные данные, изложенные ниже, указывают, что приведенное выше предположение правильно.

Решение вопроса о том, какие атомы водорода фосфорноватистой кислоты переходят в углеводород при восстановлении ею солей диазония, осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, на основании литературных данных ⁽⁴⁾ можно было предполагать, что фосфорноватистая кислота быстро обменивает все свои атомы водорода на дейтерий тяжелой воды. Полученные нами данные показывают, что обмен Р—Н атомов водорода в H_3PO_2 на атомы водорода воды, действительно, протекает довольно быстро, но реакция восстановления, особенно в присутствии катализатора ($CuSO_4$), успевает закончиться для основной массы диазониевой соли до того времени, когда в смеси появится значительное количество молекул H_3PO_2 с дейтерием в Р—Н-связях.

Второе затруднение заключается в том, что, как недавно показали Александер и Бурж ⁽⁵⁾ и как это следует из наших опытов, в исследуемой реакции скорости перемещения водорода и дейтерия различны. Это явление уже давно обнаружено для ряда других реакций ⁽⁶⁾. Оно обусловлено тем, что разрыв связей Х—D требует большей энергии активации, чем разрыв соответствующих связей Х—H. При обратимых реакциях, например при распределении дейтерия между легким и тяжелым бензолом в присутствии хлористого алюминия ⁽⁷⁾, это различие проявляется только при изучении кинетики процесса, так как в состоянии равновесия водород и дейтерий оказываются уже равномерно распределенными между участниками реакции вследствие обратимого перемещения от одного соединения к другому. Однако при необратимых процессах, когда атомы водорода и дейтерия имеют возможность передвигаться только в одном направлении, в реакции должно участвовать относительно меньшее количество того из изотопов, для которого энергия активации перехода больше. Его концентрация в продукте реакции будет ниже, чем можно было бы ожидать при равноценности аналогичных связей обоих изотопов.

Мы нашли, что при восстановлении *n*-толилдиазонийхлорида тяжелой фосфорноватистой кислотой в пара-положении получаемого толуола дейтерия всегда оказывается в 3—4 раза меньше, чем его было в Р—Н-связях восстановителя. Следовательно, в воде от сожжения такого толуола дейтерия содержится в $8 \cdot (3 \div 4) = 24 \div 32$ раза меньше, чем в Р—Н-связях H_3PO_2 . Ввиду такого громадного разбавления работать приходилось с концентрированными по дейтерию исходными соединениями, и все же относительные ошибки измерений были больше, чем обычно, и воспроизводимость хуже*.

Опишем типичный опыт восстановления. *n*-толуидин (11 г) в спиртовом растворе насыщался сухим хлористым водородом и диазотировался бутилнитритом. Осажденная эфиром кристаллическая соль диазония отфильтровывалась, промывалась сухим эфиром и растворялась в воде (тяжелой или легкой, см. ниже). К раствору соли диазония при температуре от -5 до $+5^\circ$ приливался 50% раствор фосфорноватистой кислоты (1 моль) в воде (тяжелой или легкой). Образовавшийся толуол извлекался эфиром, промывался раствором едкого натра, затем водой, высушивался и после очистки фракционной перегонкой сжигался над окисью меди. Полученная вода анализировалась на содержание в ней дейтерия обычным способом. Вода из реакционной смеси после удаления толуола отгонялась в вакууме, пропускалась над раскаленной окисью меди и анализировалась.

Результаты и их обсуждение

Было проведено три серии опытов.

В опытах первой серии растворы соли диазония в тяжелой воде восстанавливались H_3PO_2 , растворенной в легкой воде, или же H_3PO_2 , на-

Таблица 1

№№ опытов	Образовавшийся толуол выделен через	Содержание дейтерия в γ		Колич. дейтерия в % от равновесного	Примечания
		в воде из реакц. смеси	в воде от сожжения толуола		
8	24 ч.	2280	45	16	} Прибавлен раствор H_3PO_2 в легкой воде. Кислота находилась в контакте с D_2O 10 мин. То же, 15 мин. Опыт проведен при $+35-45^\circ$
13	24 ч.	2540	35	11	
22	24 ч.	3280	50	12	
3	24 ч.	2380	45	15	} Прибавлен раствор H_3PO_2 в легкой воде
14	24 ч.	2540	55	17	
21	1 ч.50 м.	1360	20	12	
	3 ч.50 м.	1360	40	24	
	24 ч.	1360	50	29	

ходившейся перед реакцией в контакте с тяжелой водой в течение не более 10—15 мин. Результаты этих опытов (табл. 1) свидетельствуют о том, что в указанных условиях в толуол переходит только 11—16% равновесного количества дейтерия.

Опыт 21 отличался от остальных тем, что толуол из смеси был выделен не весь сразу, по окончании реакции, а по частям, по мере образования его в количествах, достаточных для проведения анализа.

Две последние пробы толуола, как это видно из табл. 1, содержали дейтерия больше, чем первая. Это может быть объяснено тем, что образование толуола, собранного в этих двух пробах, шло уже за счет взаимодействия соли диазония с фосфорноватистой кислотой, успевшей обменять значительную часть атомов водорода Р—Н-связей на дейтерий тяжелой воды, тогда как во всех остальных опытах восстановление шло несколько быстрее, чем реакция обмена.

Во второй серии опытов растворы соли диазония в тяжелой воде

* Значительные затруднения возникли также при очистке образцов воды от летучих фосфорсодержащих соединений. Ниже (см. таблицы) плотности вод приведены с соответствующими округлениями.

восстанавливались раствором фосфорноватистой кислоты, предварительно находившейся в контакте с тяжелой водой в течение промежуточного времени от 47 до 96 час. Во всех опытах толуол извлекался через 24 часа после начала реакции. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Сравнение результатов, полученных в обеих сериях опытов, показывает, что восстановление соли диазония фосфорноватистой кислотой, находившейся длительное время в контакте с тяжелой водой, ведет к увеличению содержания дейтерия в образующемся толуоле почти в 2 раза по сравнению с толуолом, полученным при восстановлении соли диазония H_3PO_2 , не содержавшей дейтерия до начала реакции восстановления или находившейся в контакте с тяжелой водой недостаточно долго для осуществления обмена всех атомов водорода в молекуле.

Из этого следует, что обмен тех атомов водорода в кислоте, которые принимают участие в образовании углеводорода, происходит несколько медленнее, чем реакция восстановления. В противном случае, т. е. при очень быстрой обменной реакции, в углеводород всегда, независимо от времени контакта H_3PO_2 с тяжелой водой, переходило бы одно и то же количество дейтерия. Фосфорноватистая кислота содержит водород в O—H- и P—H-связях. Атомы водорода O—H-связей, как это было неоднократно доказано (8), обмениваются на дейтерий воды мгновенно. Замедленный обмен, таким образом, можно отнести только за счет атомов водорода, связанных с фосфором. Именно эти атомы водорода и переходят, очевидно, в углеводород при восстановлении солей диазония фосфорноватистой кислотой.

Для окончательного ответа на интересующий нас вопрос необходимо было, очевидно, ускорить процесс восстановления без одновременного ускорения обменной реакции. Повышение температуры реакции (опыт 14, табл. 1) к этой цели не приводит. Однако желаемый результат был достигнут при катализе реакции восстановления сернокислой медью (3).

Данные третьей серии опытов, проведенных, как и предыдущие, но в присутствии каталитических количеств сернокислой меди, приведены в табл. 3. Эти данные свидетельствуют о том, что при прибавлении обычной H_3PO_2 к раствору соли диазония в тяжелой воде образуется толуол, содержащий очень мало дейтерия (опыты 15, 20 и 23). Напротив, при восстановлении раствора соли диазония в обычной воде тяжелой фосфорноватистой кислотой в образующийся толуол переходит почти столько же дейтерия, как и при реакции тяжелой фосфорноватистой кислоты с раствором соли диазония в тяжелой воде.

Результаты этого исследования свидетельствуют о том, что:

1. Атомы водорода фосфорноватистой кислоты, связанные с фосфором, обмениваются на дейтерий тяжелой воды сравнительно медленно*.

* А. И. Бродский и Л. В. Сулима (А. И. Бродский (13)), непосредственно изучая обмен водорода на дейтерий в системе $H_3PO_2 + D_2O$, получили тот же результат. Они установили, что в течение нескольких минут происходит полный обмен одного атома водорода H_3PO_2 , связанного с кислородом, тогда как обмен остальных двух атомов водорода, связанных с фосфором, продолжается несколько часов.

Т а б л и ц а 2

№№ опытов	Содержание дейтерия в γ		Колич. дейтерия в % от равновесного
	в воде из реакц. смеси	в воде от сожжения толуола	
4	2410	90	30
5	2590*	100	31
17	3030	125	33

* Содержание дейтерия в исходном растворе фосфорноватистой кислоты. Соль диазония растворялась в воде примерно такой же плотности.

2. Именно атомы водорода Р—Н-связей H_3PO_2 , объединяясь с углеводородными остатками соли диазония, входят в состав образующихся углеводов.

Кроме того, из приведенных данных (табл. 2 и 3) видно, что при рассматриваемой реакции в углеводород переходит всего около 30%

Таблица 3

№№ опытов	Время контакта H_3PO_2 с тяжелой водой	Образовавшийся толуол выделен через	Содержание дейтерия в γ		
			в воде из реакц. смеси	в исходн. воде или в исходн. растворе H_3PO_2	в воде от сожжения толуола
I. Восстановление раствора соли диазония в тяжелой воде обычной фосфорноватистой кислотой					
15	—	5 м.	2070	—	10
	—	30 м.	1240	1960	15
23	—	5 м.	1500	2450	15
II. Восстановление раствора соли диазония в обычной воде тяжелой фосфорноватистой кислотой					
19	144 ч.	5 м.	—	5800	205
22	72 ч.	6 м.	—	2250	75

дейтерия от того количества его, которое находится в Р—Н-связях фосфорноватистой кислоты*.

На основании этого и предыдущего (9) исследований можно заключить, что восстановление солей диазония (во всяком случае, спиртами и фосфорноватистой кислотой) осуществляется за счет наиболее прочно связанных атомов водорода восстановителей. Подобные же процессы протекают при восстановлении альдегидов спиртами (10), а также при реакции Каннищаро,

диспропорционировании радикалов при электрохимическом синтезе Кольбе и некоторых других (11). Вероятно, эти процессы объединены общностью характера их механизмов, а именно тем, что все они протекают по радикальному механизму с гомолитическим расщеплением связей. Известно, что в ионных реакциях, сопровождающихся гетеролитическим расщеплением связей (например, при многих реакциях обмена водорода (12)), участие принимают те атомы водорода, которые связаны с другими элементами наиболее полярными связями, причем прочности этих связей не являются решающими. В данном же случае гомолитического расщепления прочности связей служат определяющим фактором, и поэтому к углеводородному остатку переходит водород из наименее прочных С—Н- или Р—Н-связей.

Настоящая работа проведена в лаборатории, руководимой действительным членом АН УССР А. И. Бродским, которому мы благодарны за интерес к ней и ряд ценных указаний.

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

Поступило
4 VIII 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ I. Mai, Ber., **35**, 163 (1902). ² Н. Корнблум, Органические реакции, **2**, стр. 285, 1950. ³ N. Kornblum and G. D. Cooper, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2013 (1950). ⁴ H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta, **20**, 726 (1937). ⁵ E. R. Alexander and R. E. Burge, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3100 (1950). ⁶ W. Winne-Jones, J. Chem. Phys., **2**, 381 (1934). ⁷ A. Klit u. A. Langseth, Zs. phys. Chem., **A 176**, 65 (1936). ⁸ Г. П. Миклухин, Усп. хим., **17**, 663 (1948). ⁹ А. Ф. Рекашева и Г. П. Миклухин, ДАН, **80**, № 2 (1951). ¹⁰ А. Ф. Рекашева и Г. П. Миклухин, ДАН, **78**, 283 (1951). ¹¹ Г. П. Миклухин, Усп. хим., **18**, 237 (1949). ¹² А. И. Бродский, Изв. АН СССР, ОХН, № 3 (1949). ¹³ Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 553 (1950).

* Как мы уже указывали, подобные результаты были получены Александром и Буржем (5). Нам их работа стала известной уже после проведения основных опытов.