

А. Ф. РЕКАШЕВА и Б. Е. ГРУЗ

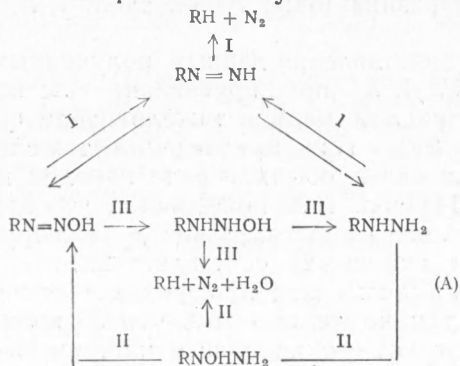
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ
ДИАЗОНИЯ. ОКИСЛЕНИЕ ФЕНИЛГИДРАЗИНА *

(Представлено академиком В. М. Родионовым 13 VII 1953)

В результате исследования путей перемещения водорода при некоторых окислительно-восстановительных процессах при помощи метода меченых атомов было показано, что при восстановлении альдегидов спиртами ⁽¹⁾ и солей диазония этиловым спиртом ⁽²⁾ и фосфорноватистой кислотой водород восстановителя переходит непосредственно к углеводородному остатку восстанавливаемого соединения. Реакции идут не за счет разрыва полярных O—H-связей восстановителей, но за счет их менее прочных, ковалентных связей (C—H-связи спиртов, P—H-связи фосфорноватистой кислоты). Восстановление солей диазония формальдегидом, напротив, происходит путем образования каких-то промежуточных соединений, быстро обменивающих свои атомы водорода на дейтерий тяжелой воды. Это затрудняет выяснение действительного источника водорода, перемещающегося в указанной реакции к радикалу соли диазония при удалении диазогруппы.

Цель настоящего исследования — изучение реакции окисления фенилгидразина до бензола и выяснение источника водорода, вступающего при этом в бензольное ядро.

Окислительно-восстановительные превращения диазосоединений и арилгидразинов можно изобразить следующей схемой **::



из которой видно, что образование углеводородов при восстановлении диазосоединений и окислении арилгидразина может проходить через одни и те же или подобные промежуточные продукты.

В настоящем исследовании в качестве окислителей мы применяли водные растворы сернокислой меди ⁽⁴⁾ и красной кровяной соли ⁽⁵⁾.

Водород к фенильному остатку фенилгидразина в исследуемой реакции может переходить или от N—H-связей самого фенилгидра-

* Доложено на Украинском совещании по механизмам реакций органических соединений в мае 1952 г.

** Ср. с ⁽³⁾.

зина (или промежуточных продуктов его окисления) или от О — Н-связей воды. Водород N — Н-связей обычно обменивается очень быстро на дейтерий тяжелой воды (6). Установить, какая из функциональных групп служит источником водорода при наличии изотопного обмена между ними, можно, сравнивая изотопный состав продуктов реакции, полученных в одном случае при взаимодействии легкого фенилгидразина с раствором окислителя в тяжелой воде и в другом случае — тяжелого фенилгидразина с раствором окислителя в обычной воде.

В соответствии с этим опыты окисления фенилгидразина производились следующим образом.

Окисление серноокислой медью. В первой серии опытов (№№ 1—6, табл. 1, А) раствор фенилгидразина в разведенной уксусной кислоте приливался по каплям к кипящему раствору серноокислой меди (взятой с 10% избытком) в тяжелой воде. Во второй серии опытов (№№ 7—11) раствор фенилгидразина в тяжелой воде, подкисленной обычной уксусной кислотой, приливался по каплям к раствору CuSO_4 в обычной воде. Бензол из реакционной смеси отгонялся по мере образования. После промывания, высушивания сперва поташом, а затем металлическим натрием и фракционирования бензол сжигался над окисью меди. Содержание дейтерия в нем определялось по плотности воды от сжигания.

Окисление красной кровяной солью производилось на холоду. Фенилгидразин приливался к раствору окислителя и гидроксида калия в виде водной суспензии. Бензол отгонялся из реакционной смеси после окончания реакции. Порядок прибавления реактивов и очистки полученного бензола были такими же, как в первых двух сериях опытов. Данные об этих опытах представлены в табл. 1, Б.

В графе «процент перехода дейтерия» табл. 1 приведены цифры, выражающие отношение экспериментально найденного содержания дейтерия в бензоле (в одном положении) к вычисленному равновесному содержанию дейтерия во всех способных к обмену атомах водорода в реакционной смеси. Эта величина соответствует действительному соотношению скоростей перехода водорода и дейтерия, только при одинаковом содержании дейтерия в О — Н-группах воды и NH — NH₂-группах фенилгидразина (опыт № 14, табл. 1, А, опыты №№ 14—16, табл. 1, Б).

Как видно из сопоставления данных, полученных в опытах №№ 1—6 и №№ 7—11 (табл. 1, А), при прибавлении легкого фенилгидразина к раствору серноокислой меди в тяжелой воде средний переход дейтерия составляет 21%. При прибавлении тяжелого фенилгидразина к раствору окислителя в обычной воде переход повышается до 44%. Данные опыта № 14 (табл. 1, А) показывают, что переход дейтерия при прибавлении тяжелого фенилгидразина к раствору окислителя в тяжелой воде (обмен исключен) составляет 27%.

Изменение величины «процент перехода» от способа введения D_2O может быть объяснено только тем, что во время реакции идут два параллельных процесса — окисление и изотопный обмен. При прибавлении легкого фенилгидразина к раствору окислителя в тяжелой воде уменьшение процента перехода от 27 до 21, вероятно, нужно приписать тому, что часть бензола образуется из легкого, не успевшего обменяться фенилгидразина. При обратном порядке смешения реагентов больший процент перехода (44 вместо 27) свидетельствует о том, что часть бензола образуется из тяжелого, также не успевшего обменяться фенилгидразина.

Такая же закономерность обнаруживается и при окислении фенилгидразина красной кровяной солью в щелочной среде. В этом случае переход дейтерия при прибавлении легкого фенилгидразина к раствору окислителя в тяжелой воде (опыты №№ 1—6, табл. 1, Б) составляет

Окисление фенилгидразина

№ опыта	Колич. фенилгидразина в г	Колич. воды и ее избыточн. плотность				Избыточн. плотность воды в γ				% перехода дейтерия
		для растворения фенилгидразина		для раст. окислителя		в исходн. окислит. смеси	в смеси в конце реакции	средняя	в воде от сжигания бензола ×6	
		г	γ	г	γ					

А. Сернокислой медью в кислой среде

1	11	10	0	80	3060	3060	2610	2840	630	22
2	11	10	0	80	3060	3060	2610	2840	540	19
3	11	10	0	80	3160	3160	2680	2920	640	22
4	11	10	0	80	3160	3160	2680	2920	600	21
5	10	10	0	100	2960	2960	2600	2780	490	18
6	10	10	0	100	2960	2960	2600	2780	550	20
7	11	50	3060	80	0	0	1140	570	240	42
8	11	50	3160	80	0	0	1180	590	240	36
9	11	80	2960	40	0	0	1900	950	440	46
10	10	30	2960	100	0	0	660	330	160	49
11	10	30	2960	100	0	0	660	330	150	45
12	22	35	1530	75	2150	1940	1720	1830	360	20*
13	22	32	1130	60	1130	1020	970	990	280	28**
14	11	60	1450	60	1450	1450	1380	1420	380	27

Б. Красной кровяной солью в щелочной среде

1	11	40	0	80	3060	2960	1940	2450	1510	61
2	11	30	0	59	3060	2930	1890	2410	1500	62
3	10	70	0	80	2240	2170	1150	1660	1050	63
4	10	70	0	80	2240	2170	1150	1660	1170	70
5	10	70	0	80	2070	2010	1070	1540	1030	67
6	10	70	0	80	2070	2010****	1070	1540	1030	67
7	11	80	2960	40	0	0	1880	940	900	96
8	11	80	2830	40	0	0	1800	900	1030	115***
9	11	80	2830	40	0	0	1800	900	940	105***
10	10	30	2240	120	0	0	440	220	270	123***
14	22	20	1010	180	1010	990	960	975	750	77
15	11	70	1030	121	1030	1010	990	1000	720	72
16	11	10	1020	125	1020	990****	970	980	720	74

* К водному раствору CuSO_4 прибавлено 40 мл 96% этанола.** К водному раствору CuSO_4 прибавлено 50 г абс. этанола.

*** Переходы дейтерия выше 100% объясняются тем, что уже первые капли тяжелого фенилгидразина окисляются с образованием бензола, содержащего значительное количество дейтерия, тогда как расчет основан на предположении о мгновенном обмене, вследствие которого в начале реакции должен образоваться легкий бензол.

**** С учетом обмена с прибавленной гидроокисью калия.

65%, а при окислении тяжелого фенилгидразина раствором окислителя в обычной воде (опыты №№ 7—11, табл. 1, Б) он превышает 100%. При отсутствии обмена между фенилгидразином и реакционной средой (опыты №№ 14—16, табл. 1, Б) процент перехода дейтерия равен в среднем 74.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что при окислении фенилгидразина сернокислой медью и красной кровяной солью бензол образуется за счет атомов водорода N—H-связей фенилгидразина.

На основании всего вышеизложенного можно предположить следующую механизм окисления фенилгидразина. В кислой среде сернокислая медь окисляет фенилгидразин до α-оксифенилгидразина (путь II схемы (А)). В дальнейшем имеет место распад окисленных форм фенилгидразина, идущий с гомолизом связей, происходящий в реакционном

комплексе, без выделения свободных радикалов в раствор. Это обеспечивает переход атомов водорода от N—H-связей к фенильному остатку. Ионный процесс распада дал бы переход водорода от более полярных O—H-связей.

Распад легких молекул α -оксифенилгидразина требует меньшей энергии активации и потому происходит преимущественно перед расщеплением тяжелых молекул. Это объясняет найденный нами низкий процент перехода дейтерия в бензол. Накапливание дейтерия в реакционной среде наблюдалось также при окислении тяжелого изопропилового спирта $(\text{CH}_3)_2\text{CD—OH}$ хромовой кислотой⁽⁸⁾ и при фотохлорировании смесей CHCl_3 и CDCl_3 .

Опыты окисления фенилгидразина сернокислой медью в присутствии этилового спирта (опыты №№ 12—13, табл. 1, А) говорят о том, что в этом случае, как и при восстановлении солей диазония спиртом, формальдегидом и при фоторазложении гидроокиси фенилртути⁽⁷⁾ в спиртовом растворе, гомолитическое расщепление связей не сопровождается образованием свободных радикалов. В противном случае при окислении фенилгидразина в присутствии этилового спирта можно было бы ожидать образования легкого бензола за счет отрыва радикалом водорода из непрочных C—H-связей спирта. В действительности получен бензол с таким же содержанием дейтерия, как в опытах без спирта.

Наши данные об окислении фенилгидразина красной кровяной солью согласуются с предложением Н. М. Кижнера⁽⁵⁾ о том, что в этих условиях фенилгидразин окисляется в фенилдиимин, который очень нестоек и нацело превращается в бензол (путь 1 схемы (А)). Тот факт, что в молекуле диимина на каждый фенильный остаток приходится только один атом водорода и предположение о полном превращении его в бензол может объяснить найденный нами высокий процент перехода дейтерия в бензол в этих условиях окисления, так как в этих условиях, согласно схеме (А), нет возможности выбора между обоими изотопами.

С помощью примененного нами метода мы могли выяснить пути перемещения водорода в исследуемых реакциях, но не детали их механизма. Поэтому высказанные выше предположения о механизмах реакций следует рассматривать лишь как рабочие гипотезы.

Для исключения возможности обмена атомов водорода в ядре фенилгидразина во время реакции было поставлено несколько опытов обмена между фенилгидразином и тяжелой водой в условиях кислото- и основного катализа. Уже за 1 мин. при 20° был найден полный обмен атомов водорода NH—NH₂-групп; обмен атомов водорода в ядре фенилгидразина на дейтерий тяжелой воды не наблюдается даже при сравнительно жестких условиях (100°, 100 час.).

Выражаем благодарность за помощь действительному члену АН УССР А. И. Бродскому, в лаборатории которого проведено настоящее исследование, а также Г. П. Миклухину за повседневное руководство работой.

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

Поступило
16 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, 78 283 (1951). ² А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, 80, 221 (1951). ³ О. М. Голосенко, Пром. орган. химии, 5, 479 (1938). ⁴ S. Hailer, Ber., 18., 90 (1885); A. Bauer, Ber., 18, 3177 (1885). ⁵ Н. М. Кижнер, Исследования в области органической химии, изд. АН СССР, 1937, стр. 82, 136. ⁶ Г. П. Миклухин, Усп. хим. 17, 663 (1948); А. И. Бродский, Химия изотопов, 1952, стр. 199. ⁷ Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, 90, № 4 (1953). ⁸ F. H. Westheimer, N. Nicolaidis, J. Am. Chem. Soc., 71, 25 (1949). ⁹ T. W. Newton, G. K. Rollefson, J. Chem. Phys., 17, 718 (1949).