

В. Н. СЕТКИНА и Е. В. БЫКОВА

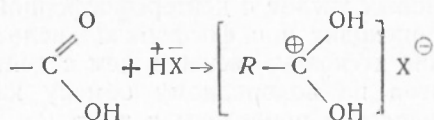
О ВОДОРОДНОМ ОБМЕНЕ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 13 VII 1953)

Изучая механизм водородного обмена насыщенных углеводов при взаимодействии с дейтеросерной кислотой, мы установили цепной характер этой реакции ⁽¹⁾, однако вопрос о том, происходит ли зарождение цепи и ее развитие по радикальному или по ионному механизму, оставался неясным. В связи с этим представлялось весьма существенным установить, обладают ли ионы карбония и углеводородные радикалы способностью вступать в реакцию водородного обмена в жидкой фазе при контакте с дейтерокислотами.

Литературными данными о водородном обмене углеводородных радикалов и ионов карбония в жидкой фазе мы не располагали. Для того чтобы подойти к решению вопроса об обменоспособности ионов карбония, мы исследовали реакцию водородного обмена насыщенных карбоновых кислот при действии на них дейтеросерной и дейтерофосфорной кислот.

Как показали работы Ганча ⁽²⁾, М. Рабиновича ⁽³⁾ и М. Усановича с сотр. ⁽⁴⁾, насыщенные карбоновые кислоты алифатического ряда в присутствии таких сильных кислот как серная, ведут себя как основания и образуют с ними соли (ацидиевые соли).



В соответствии с такими представлениями находится реакция Шмидта ⁽⁵⁾, первый акт которой, как было показано Шюрхом и Хантрессом ⁽⁶⁾, заключается в электрофильном присоединении азотистоводородной кислоты в среде концентрированной серной кислоты к углероду карбоксильной группы, что демонстрирует его высокую электрофильность, естественную для иона карбония.

Мы провели исследование реакции водородного обмена насыщенных карбоновых кислот алифатического ряда: муравьиной, уксусной, пропионовой, масляной, изомасляной, диэтилуксусной и капроновой кислот.

Опыты по изучению реакции водородного обмена карбоновых кислот мы проводили в условиях, аналогичных реакциям водородного обмена углеводов ⁽¹⁾ и заключающихся в том, что навеска обогащенной дейтерием серной кислоты (моногидрата) смешивалась с карбоновой кислотой и оставлялась при температуре 20—25° на различные промежутки времени, после чего карбоновая кислота отделялась из реакционной смеси перегонкой в вакууме. Далее карбоновые кислоты переводились в соли калия или натрия нейтрализацией их углекислыми солями, после чего сжигались над раскаленной окисью меди, в токе

сухого воздуха. Плотность воды, полученной при сжигании солей карбоновых кислот, а в отдельных случаях — самих кислот, определенная поплавковым методом, характеризовала степень дейтерирования исследованных карбоновых кислот. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

№№ опытов	Карбоновая кислота	Количество (в молях)		Избыточн. плотность исходной D_2SO_4 (в γ)	Время реакции в час.	Избыточная плотность воды сжиге- ния солей карбоновых к т (в γ)			Обмен в % от величины, вычисл. для обмена α Н
		карбон-ной к-ты	дейтеро-серной к-ты			вычисл. *		найденная	
						для α Н	для всех Н		
1	HCOOH	0,082	0,008	90800	307	—	7840	79	1,0
2	»	0,066	0,006	90800	216	—	7930	110	1,4
3	CH ₃ COOH	0,057	0,058	14700	95	4970	4970	4330	87
4	»	0,068	0,064	14700	286	4730	4730	4190	89
5	»	0,056	0,056	14700	140	4870	4870	4280	88
6	C ₂ H ₅ COOH	0,031	0,024	15400	56	1640	2470	580	38
7	»	0,026	0,021	14700	69	2060	3130	860	42
8	»	0,040	0,041	14700	118	2380	3830	2280	92
9	»	0,040	0,083	14700	116	3400	5960	3590	105
10	n-C ₃ H ₇ COOH	0,043	0,043	1500	48	1750	2060	700	40
11	»	0,045	0,021	14700	117	590	1680	600	61
12	»	0,045	0,039	14700	110	1910	390	1950	102
13	»	0,029	0,028	14700	267	1650	2850	1720	104
14	изо-C ₃ H ₇ COOH	0,02	0,087	15400	116	170	5130	1210	82
15	»	0,038	0,031	14700	185	1150	3050	1130	98
16	n-C ₅ H ₁₁ COOH	0,034	0,043	14700	120	1240	2510	1290	106
17	»	0,030	0,020	14700	121	830	1750	846	102
18	»	0,042	0,041	14700	141	1060	2060	1100	104

* При расчетах коэффициент распределения принимался равным единице.

Приведенные данные показывают, что карбоновые кислоты обмениваются на дейтерий лишь атомы водорода, находящиеся при α-углеродном атоме (т. е. соседнем с катионным центром). Опыты по водородному обмену карбоновых кислот с дейтерофосфорной кислотой показали, что эта реакция происходит и с фосфорной кислотой, однако скорость обмена в этом случае несколько меньше, чем с дейтеросерной кислотой.

Результаты опытов по водородному обмену карбоновых кислот с дейтерофосфорной кислотой приведены в табл. 2.

Таблица 2

№№ опытов	Карбоновая кислота	Количество (в молях)		Время реакции (в час)	Избыточн. плотность воды сжигания солей карбоновых к т (в γ)			Обмен в % от величины, вычисл. для обмена α Н
		карбон-ной к-ты	дейтеро-фосфор-ной к-ты		вычисл. *		найденная	
					для α Н	для всех Н		
1	HCOOH	0,068	0,035	408	—	2620	120	0,5
2	CH ₃ COOH	0,054	0,034	216	19700	19700	11030	56
3	n-C ₃ H ₇ COOH	0,069	0,057	93	7500	18960	2000	27
4	C ₂ H ₅							
	C ₂ H ₅ } HCOOH	0,024	0,030	165	3560	18800	3140	88
5	n-C ₅ H ₁₁ COOH	0,021	0,022	42	1710	2760	1600	86**

* Коэффициент распределения принимался равным единице.

** В опыте № 5 для сжигания взята карбоновая кислота.

Таким образом, наши исследования являются прямым доказательством того, что ионам карбония свойственна реакция водородного обмена в среде дейтерокислот, причем реакция протекает в мягких условиях при комнатной температуре. Эти опыты, повидимому, свидетельствуют также о том, что катионный центр у атома углерода сообщает подвижность лишь атомам водорода у соседнего углерода (α -атомам водорода) и в молекулах кислот, в отличие от углеводов, не способен мигрировать. Случаи, когда наблюдается обмен всех атомов водорода в ионах карбония, могут быть, очевидно, объяснены миграцией катионного центра.

Полученные данные подтверждают высказанное нами ранее ⁽¹⁾ предположение о механизме реакции водородного обмена насыщенных углеводов, согласно которому реакция начинается с окисления метиновой группы углеводорода серной кислотой до радикала или иона карбония.

Эти результаты вскрывают также причину, почему не вступают в реакцию водородного обмена с дейтерофосфорной кислотой те углеводороды, которые полностью обмениваются с дейтеросерной кислотой. Первая, как известно, не обладает окисляющими свойствами и не может, благодаря этому, положить начало образованию ионов карбония или радикалов из углеводов.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Д. Н. Курсанову за ценные советы и интерес к нашей работе.

Институт органической химии
Академии наук СССР

Поступило
21 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов, А. Л. Либерман, ДАН, **85**, 1045 (1952). ² A. Hantzsch, Z. phys. Chem., **61**, 257 (1908); **65**, 41 (1909). ³ М. А. Рабинович, Укр. хим. журн., **3**, в. 3, 345 (1927). ⁴ М. Усанович, А. Наумова, ЖОХ, **5**, 712 (1935); М. Усанович, ЖФХ, **6**, 923 (1935). ⁵ Organic Reactions, **3**, 307 (1936). ⁶ C. Schuerch, E. H. Huntress, J. Am. Chem. Soc., **71**, 2233 (1949); **71**, 2238 (1949).