

Г. П. МИКЛУХИН и А. Ф. РЕКАШЕВА

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДОМ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 3 VIII 1953)

Нами было показано, что при восстановлении солей диазония этиловым спиртом ⁽¹⁾ и фосфорноватистой кислотой ⁽²⁾ радикалы солей диазония захватывают при образовании углеводов водород от ковалентных связей С—Н или Р—Н, но не от полярных связей О—Н восстановителей. Аналогично при окислении фенилгидразина к фенильному остатку перемещается водород из N—H, а не O—H-связей ⁽³⁾.

Можно было думать, что и восстановление солей диазония формальдегидом, растворенным в тяжелой воде, приведет к образованию не содержащих дейтерия углеводов, так как радикал соли диазония будет захватывать наименее прочно связанный водород С—Н-связей формальдегида, а не дейтерий О—Н-связей реакционной среды.

Однако мы обнаружили, что образующиеся углеводороды содержат значительное количество дейтерия и, следовательно, восстановление солей диазония формальдегидом протекает по иному механизму, чем восстановление спиртом или фосфорноватистой кислотой.

О п ы т ы

1. Восстановление солей диазония формальдегидом ^(4, 5). Соли диазония, полученные обычным способом, растворялись в охлажденной до 0° разбавленной тяжелой воде. Полученные растворы приливались по каплям к раствору формальдегида (40 мл 40% раствора на 0,2 моля соли) и гидроокиси калия в тяжелой воде при охлаждении льдом с солью (температура смеси от -5 до +10°) и механическом перемешивании. Полученные углеводороды после соответствующей очистки сжигались над окисью меди, воды анализировались на содержание в них дейтерия флотационным методом. Условия опытов и результаты анализов приведены в табл. 1.

Раствор соли диазония прибавлялся медленно по каплям к раствору восстановителя, и каждая следующая капля вызывала бурное выделение пузырьков азота. Поэтому следует считать, что углеводород образуется равномерно в течение всего времени взаимодействия. В процессе перемещения водорода от формальдегида к промежуточным продуктам восстановления этот водород, как и водород уже образовавшихся промежуточных соединений (см. ⁽³⁾, схема А), успевает полностью обменяться с дейтерием тяжелой воды. Поэтому в начале реакции углеводород должен образовываться из соединений, имеющих такое же содержание дейтерия, как исходный раствор восстановителя, а в конце ее — такое же, как в реакционной смеси после приливания всего раствора соли диазония. Среднее содержание дейтерия в лабильных связях промежуточных продуктов восстановления за все время реакции, приведенное в табл. 1 и 2, равно

полусумме указанных величин. Если бы скорости перемещения водорода и дейтерия были одинаковыми, то такое содержание дейтерия было бы и в том положении ядра углеводорода, у которого происходит замещение

Таблица 1

Восстановление солей диазония формальдегидом в щелочной среде

Колич. и избыточн. плотность воды				Избыточн. плотность воды в γ				% перехода дейтерия
для растворения соли		для восстановления навливающей смеси		в исходн. восстанов. смеси	в смеси в конце реакции	средн.	вода от сожжения углеводорода $\times m^{**}$	
г	γ	г	γ					
Восстановление фенилдиазонийхлорида								
20	1950	80	1950	1430	1510	1470	370	25
60	1130	140	1130	810	800	830	200	24
30	1200	75	1200	830	910	870	180	21
30	1200	75	1200	830	910	870	160	19
Средн.								22
Восстановление <i>n</i> - и <i>o</i> -толуилдиазонийхлорида								
10	0	50	2740	2160	1870	2020	730	36
10	0	70	2740	2310	2070	2190	670	31
10	0	70	2740	2310	2070	2190	830	38
12	0	70	2240	1870	1660	1760	590	34
10	2740	50	2740	2160	2240	2200	840	38
12	2740	70	2740	2330	2330	2360	610	26
30	1130	71	1130	770	850	810	350	43
20	1490	80	1490	1060	1110	1080	390	35
20*	1490	80	1490	1050	1110	1090	310	29
20*	1200	80	1200	850	910	880	260	30
Средн.								34
Восстановление <i>n</i> -анилилдиазонийхлорида								
22	1200	80	1200	840	900	870	160	18
20	1490	80	1490	1050	1110	1030	220	20
Средн.								19

* *o*-изомер.

** *m* — общее число атомов водорода в данном углеводороде.

ло бы ожидать образования бензола с таким же процентом перехода дейтерия, как и при восстановлении бензолдиазонийхлорида формальдегидом.

Это предположение экспериментально не подтвердилось, так как процент перехода дейтерия в бензол при взаимодействии фенилдиазонийхлорида с фенилгидразином оказался равным в среднем 42% вместо 22% при восстановлении бензолдиазонийхлорида формальдегидом.

Опыты производились следующим образом. Фенилдиазонийхлорид растворялся в тяжелой воде и этот раствор выливался в раствор КОН в тяжелой воде. К полученному таким образом раствору диазотата приливался по каплям суспензия фенилгидразина в тяжелой воде. Смесь механически перемешивалась и охлаждалась льдом с солью. Бензол после окончания реакции очищался и сжигался над окисью меди. Количества реактивов и результаты опытов приведены в табл. 2.

* Реакция проводилась в различных условиях смешивания. Скорость прибавления реагентов и температура смеси менялись значительно. Воспроизводимость процентов перехода дейтерия указывает на то, что в данном случае реакция действительно связана с различными скоростями перехода водорода и дейтерия.

Обсуждение результатов

Резкое различие в процентах перехода дейтерия, найденное нами при образовании бензола из фенилдиазонийхлорида при восстановлении его формальдегидом (22%) и фенилгидразином (42%), заставляет думать, что механизм этих реакций различен и, следовательно, восстановление солей диазония формальдегидом, во всяком случае для основной массы соединения, не идет через стадию промежуточного образования фенилгидразина.

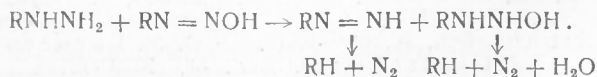
Ранее (см. (3), схема А) нами была рассмотрена общая схема окислительно-восстановительных превращений диазосоединений и арилгидразинов*. Согласно этой схеме промежуточные соединения при восстановлении солей диазония и окислении фенилгидразина представляют собой оксифенилгидразины и арилдиимины. В зависимости от условий реакции они могут либо претерпевать дальнейшие окислительно-восстановительные превращения без потери азота, либо разлагаться с выделением углеводов.

При окислении фенилгидразина сернокислой медью (3) и при восстановлении фенилдиазонийхлорида формальдегидом проценты перехода дейтерия оказались близкими. Это говорит в пользу того, что обе реакции идут через подобные промежуточные соединения. Согласно схеме (А) эти последние представляют собой α - и β -оксифенилгидразины.

Течение процесса восстановления солей диазония формальдегидом можно предположительно изобразить следующей последовательностью реакций: а) присоединение двух атомов водорода формальдегида к диазотату (путь III схемы А) и б) моно- или бимолекулярная реакция разложения β -оксиарилгидразина с выделением углеводорода. Мы склонны считать, по аналогии с изученной реакцией окисления фенилгидразина (3), что при реакции восстановления диазониевых соединений, так же как и при окислении фенилгидразина, к углеводородным остаткам перемещаются атомы водорода N—H-связей присутствующих в системе соединений, а не их O—H-связей.

Низкий процент перехода дейтерия при восстановлении солей диазония формальдегидом мы объясняем тем, что в этих условиях, в противоположность окислению фенилгидразина красной кровяной солью, арилдиимины не образуются, и первой стадией восстановления диазотатов являются оксифенилгидразины. Поэтому проценты перехода при этих реакциях различны, хотя обе они идут в щелочном растворе.

При взаимодействии фенилдиазотата с фенилгидразином оба компонента реакции претерпевают, повидимому, различные превращения. Фенилгидразин окисляется до фенилдиимины, а фенилдиазотат восстанавливается до β -оксифенилгидразина:



* В менее общем виде подобные схемы обсуждались и ранее (6-8).

Таблица 2

Восстановление фенилдиазонийхлорида фенилгидразином в щелочной среде

Колич. и избыточн. плотность воды				Избыточн. плотность воды в γ				% перехода дейтерия
для растворения соли диазония		для растворения фенилгидразина		в исходном растворе диазотата	в смеси в конце реакции	средн.	воды от сожженного бензола $\times 6$	
г	γ	г	γ					
40	2530	10	2530	2330	2300	2340	1050	
50	2530	10	2530	2410	2330	2370	920	39
103	1040	20	1040	1020	1000	1010	445	44
73	1130	30	1130	1090	1070	1030	430	39

Далее оба промежуточных соединения разлагаются независимо друг от друга. Поэтому фенилдиазонийхлорид дает бензол с 22% дейтерия, а фенилгидразин с 74%. В среднем это должно привести к получению бензола, содержащего около 50% дейтерия (от равновесной концентрации его в реакционной смеси), что близко к экспериментально найденным величинам.

Таблица 3

Восстановление солей диазония формальдегидом в присутствии солей меди

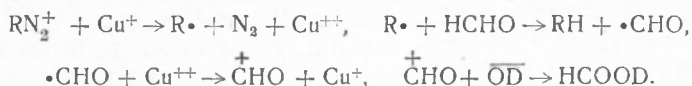
№ опыта*	Колич. и избыточная плотность воды				Избыточн. плотность воды в γ					соль меди
	для раствора соли диазония		для восстанавливающей смеси		в исходной восстанавливающей смеси	в смеси в конце реак. ии	средн.	вода от сжигания углеводорода**		
	г	γ	г	γ					вычислено	
Б-1	34	1010	90	1050	795	845	815	0	CuSO ₄	
Б-2	30	1335	70	1335	900	1000	950	2	CuSO ₄	
Б-3	50	1495	70	1495	960	1130	1045	9	Cu ₂ Cl ₂	
Б-4	50	1700	65	1700	1030	1200	1115	0	CuSO ₄	
Б-5	50	1700	65	1700	1060	1260	1160	6	Cu ₂ Cl ₂	
Б-6	50	1700	65	1700	1060	1200	1160	10	Cu ₂ Cl ₂	
ПГ-1	20	1490	80	1490	1050	1130	1100	5	CuSO ₄	
ПГ-2	25	1130	55	1130	705	830	770	3	CuSO ₄	
ПА-1	20	1490	80	1490	1090	1300	1195	3	CuSO ₄	

* Б — опыты с фенилдиазонийхлоридом; ПГ — опыты с паратолюлдиазонийхлоридом; ПА — опыты с параанилидиазонийхлоридом.

** Эти данные, если учесть обычные ошибки наших измерений (5–10 γ, чаще всего в сторону преувеличения), свидетельствуют об отсутствии дейтерия в углеводородах

ционной смеси катализатора, которым служат соли одно- и двухвалентной меди (последние, очевидно, восстанавливаются во время реакции формальдегидом до солей одновалентной меди). Результаты этой серии приведены в табл. 3.

Механизм этой каталитической реакции, повидимому, яснее, чем реакции без катализатора. Он может быть изображен схемой, подобной схеме Уотерса⁽¹⁰⁾ для реакции Зандмейера:



Мы считаем, что такое изменение механизма одной и той же реакции под влиянием катализатора заслуживает дальнейшего изучения.

Выражаем благодарность действительному члену АН УССР А. И. Бродскому, в лаборатории которого выполнена эта работа, за помощь при обсуждении ее результатов.

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

Поступило
16 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, **80**, 221 (1951). ² Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, ДАН, **85**, № 4 (1952). ³ А. Ф. Рекашева, Б. Е. Груз, ДАН, **92**, № 2 (1953). ⁴ А. Brewster, J. Poje, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2418 (1939). ⁵ Н. Корнблюм, Органические реакции, сборн. 2, 1950, 285. ⁶ A. Eibner, Ber., **36**, 813 (1903). ⁷ О. М. Голосенко, Пром. орг. хим., **5**, 479 (1938). ⁸ S. Goldschmidt, Ber., **46**, 1529 (1913). ⁹ F. D. Chattaway, J. Chem. Soc., **93**, 270 (1908). ¹⁰ У. Уотерс, Химия свободных радикалов, 1948, стр. 181.