Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 1

ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и Я. Д. МОГИЛЯНСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ САМООКИСЛЕНИЕ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСА ПИРИДИН — ПОЛУХЛОРИСТАЯ МЕДЬ

Анилин и другие первичные ароматические амины подвергаются самоокислению при соприкосновении с воздухом, темнея и осмоляясь, особенно легко в присутствии разнообразных примесей. Как правило, окисление сопровождается сложными реакциями конденсации.

В качестве одного из первичных продуктов окисления анилина кислородом воздуха наблюдалось образование азобензола, иногда в более или менее значительных количествах ([1], [2]). Однако лишь в одном случае такое окисление предлагается в качестве практического метода получения азобензола (другие амины не исследовались) ([3]).

Мы нашли, что окисление воздухом или газообразным кислородом ряда ароматических аминов до соответствующих азосоединений происходит как главная реакция в растворе пиридина в присутствии полухлористой меди. Действующим агентом является комплекс, образующийся из пиридина и полухлористой меди, так как реакция может с этим комплексом проходить и в других инертных растворителях и не происходит при замене полухлористой меди другими солями.

Анилин, *п*-толуидин, *п*-анизидин дают высокие выходы соответствующих азосоединений. Наличие отрицательных групп в бензольном ядре резко снижает выходы азосоединений; так, *м*-нитроанилин дает лишь около 25% 3,3′-динитроазобензола, а при окислении *п*-нитроанилина и антраниловой кислоты вовсе не удается выделить азосоединения.

Приведем в качестве примера окисление *п*-толуидина. В смесь 12,5 г *п*-толуидина (крист. с 1 H_2O), 20 мл пиридина и 1,25 г полухлористой меди при комнатной температуре пропускается кислород. Наблюдается энергичное поглощение газа; температура повышается до 37°. Реакция протекает очень быстро, и уже через полчаса содержимое колбы представляет собою кристаллическую кашицу азотолуола. Получается 10 г азотолуола (95% теории) в почти чистом состоянии. После одной перекристаллизации из спирта т. пл. 144° (по литературным данным 144°).

Анилин дал выход 88%, *п*-анизидин 70%, ксилидин (1, 3, 4) 66% соответствующих азосоединений.

Окисление воздухом идет значительно медленнее, причем выход *п*-азотолуола примерно такой же, как с кислородом, выход же анилина и *п*-анизидина снижается за счет частичного осмоления вследствие протекающих других сложных реакций конденсации. При применении чистого кислорода, когда процесс окисления протекает быстро, эти побочные, более медленно идущие реакции имеют место лишь в самой незначительной степени.

Без доступа воздуха смесь компонентов не претерпевает видимых изменений.

По скорости поглощения кислорода в одинаковых условиях амины

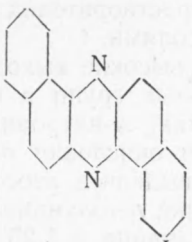
могут быть расположены в ряд в порядке убывания окисляемости: *п*-анизидин, *п*-толуидин, *м*-толуидин, анилин, *м*-ксилидин, *о*-толуидин, *м*-нитроанилин. Для первых членов этого ряда окисление воздухом или кислородом может быть рекомендовано как простой препаративный метод получения азосоединений.

Выделение *п*-азотолуола особенно просто, так как основная масса его выкристаллизовывается непосредственно из реакционной смеси при вышеуказанных соотношениях составных частей, и достаточно его отфильтровать и промыть разбавленной соляной кислотой, чтобы получить довольно чистый продукт.

В случае других азосоединений, лучше растворимых в пиридине, отделение от небольшой примеси продуктов осмоления мы проводили следующим образом: из реакционной массы отгонялся в вакууме пиридин, а из оставшейся массы азосоединение экстрагировалось лигроином, в котором продукты осмоления нерастворимы.

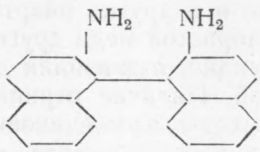
При окислении небольших количеств аминов кислородом мы проводили извлечение азосоединений еще проще: к реакционной смеси приливали разбавленную соляную кислоту (1 : 5), выпавшее азосоединение отфильтровывали, промывали водой, раствором соды и снова водой. После одной перекристаллизации осадка получается совершенно чистое вещество.

Природа ароматического амина сказывается не только на скорости процесса и выходах, но в некоторых случаях также на направлении реакции. Так, α-нафтиламин очень энергично поглощает кислород, однако окисление сопровождается реакциями сложной конденсации; из полученной красно-бурой массы не удалось выделить каких-либо индивидуальных веществ. В случае β-нафтиламина соответствующее азосоединение получается лишь в самом незначительном количестве; основными продуктами реакции оказались несимметричный α, β, α′, β′-динафтазин (I) и β, β′-диамино-α, α′-динафтил (II).



I

т. пл. 283—284°



II

т. пл. 193°

Первичные амины жирного ряда, повидимому, не способны к подобному окислению, как это было замечено нами на примерах *п*-метоксибензиламина и изоамиламина.

Комплекс пиридин — полухлористая медь оказался специфичным. На примере *п*-толуидина мы подвергли систематическому исследованию каталитическую способность различных солей в присутствии ряда других органических растворителей, в том числе и органических оснований. Оказалось, что пиридин не может быть заменен в этой реакции спиртами, диоксаном, дихлорэтаном, хинолином. Во всех этих случаях поглощение кислорода идет очень медленно, причем в количествах, лишь немного превышающих те, которые требуются для окисления Cu˙ до Cu Только в случаях диоксана и дихлорэтана были выделены очень незначительные количества азотолуола. α-Пиколин по своему действию несколько приближается к пиридину; при этой замене было выделено уже более значительное количество азосоединения, однако поглощение кислорода и здесь идет гораздо медленнее, чем с пиридином.

В присутствии аммиака и полухлористой меди в спирте, а также в

диоксане не наблюдалось окисления *n*-толуидина. Отметим, что при подкислении пиридина также не происходит окисления амина.

Еще более специфично влияние полухлористой меди. Не наблюдается поглощения кислорода и окисления амина в растворе пиридина в присутствии солей $FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$. Существенно отметить, что Cu_2Br_2 и Cu_2J_2 также дают отрицательные результаты.

Таким образом, для этой реакции почти единственно активным оказался комплекс полухлористой меди с пиридином. Впервые Ланг [4] выделил и описал комплексы $Cu_2Cl_2 \cdot 4C_5H_5N$ (получается при небольшом избытке пиридина) и $Cu_2Cl_2 \cdot 6C_5H_5N$ (в виде длинных зеленовато-желтых игл при большом избытке пиридина). Это последнее соединение нами выделялось при растворении полухлористой меди в пиридине в запаянных ампулах по охлаждении раствора.

Раствор полухлористой меди в пиридине энергично поглощает кислород в количестве $1O_2$ на $2Cu_2Cl_2$. К продукту окисления был добавлен *n*-толуидин (в атмосфере азота). Через непродолжительное время (около 1 часа) хранения в запаянной ампуле при комнатной температуре наблюдалось изменение окраски от зеленой к темнооранжевой. В ампулу была добавлена разбавленная соляная кислота, и продукт реакции был подвергнут обычной обработке. При этом был выделен азотолуол в количестве, эквивалентном поглощенному кислороду. Таким образом, комплекс пиридин — полухлористая медь не только легко присоединяет кислород, но и легко его отдает, окисляя амин.

Мы продолжаем изучение этой своеобразной реакции окисления как на ароматических аминах, так и в применении к другим классам соединений.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
15 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Bacowescu, Ber., **42**, 2938 (1909). [2] Е. В. Алексеевский, З. Е. Гольбрайх, ЖОХ, **4**, 934 (1934); Е. В. Алексеевский, К. В. Фрид, ЖОХ, **15**, 6 (1945). [3] Е. В. Алексеевский, З. Е. Гольбрайх, Авт. свид. 32499, 26/2, 1933. [4] W. Lang, Ber., **21**, 1578 (1888).