Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ХИМИЯ

А. Ф. РЕКАШЕВА и Г. П. МИКЛУХИН

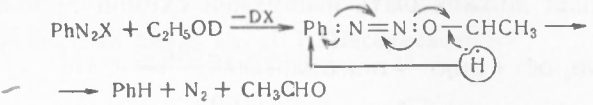
ИССЛЕДОВАНИЕ ИСТОЧНИКОВ И ПУТЕЙ ВОДОРОДА ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 VIII 1954)

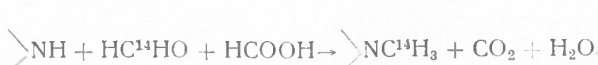
Исследования источников и путей водорода в ряде окислительно-восстановительных реакций органических соединений при помощи дейтерия (реакция Канниццаро [1], Меервейна-Пондорфа [2], реакции восстановления солей диазония спиртом [3], фосфорноватистой кислотой [4] и формальдегидом в присутствии солей меди [5], окисления фенилгидразина сернокислой медью и красной кровяной солью [6] и некоторые другие [7,8]) показали, что восстановление идет за счет обычно малоподвижных ковалентно связанных атомов водорода C — H-связей восстановителей, а не их водорода из значительно более полярных связей O — H или N — H. При этих реакциях изотопный состав перемещающегося водорода не меняется при проведении их в среде с иным изотопным составом.

Мы предполагаем, что характерной чертой как указанных процессов, так и многих других реакций окисления — восстановления является гомолитическое расщепление связей в промежуточных соединениях, образованных восстановителем и окислителем, например:

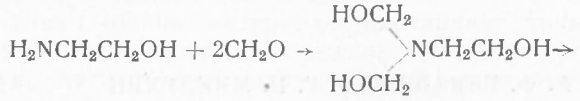


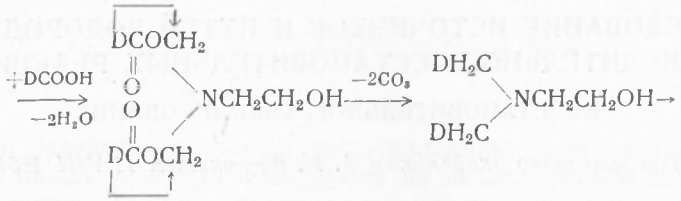
Для подтверждения этой точки зрения и выяснения степени распространенности реакций, при которых наблюдается непосредственное перемещение водорода от молекул восстановителя к молекулам восстанавливаемого соединения, мы предприняли изучение ряда подобных реакций, в том числе реакции восстановительного метилирования.

Относительно этих процессов известно следующее. Виньо с сотр. [9] синтезировал ди-(метил-d_1)-аминоэтанол из аминоэтанола, формальдегида и муравьиной d-кислоты (DCOOH). При проведении этой же реакции с муравьиной кислотой d-(HCOOD) был получен диметиламиноэтанол, не содержащий дейтерия. В другой работе при помощи C^{14} [10] было показано, что при взаимодействии одного из производных пиперидина с формальдегидом, меченным C^{14}, и обычной муравьиной кислотой образуется так называемый димерол-N-метил-C^{14}, источником углерода метильной группы которого служит, следовательно, формальдегид. Реакция идет по схеме:



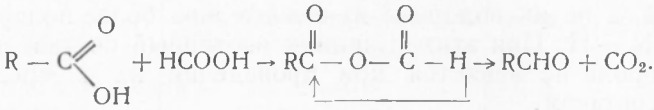
Сопоставление этих наблюдений, показывающих, что углерод метильной группы происходит из формальдегида, а ее третий атом водорода — из C — H-связей муравьиной кислоты, позволяет предположить гомолитический механизм реакции восстановительного метилирования. Так, например, образование ди(метил-d_1)-аминоэтанола должно протекать по схеме:



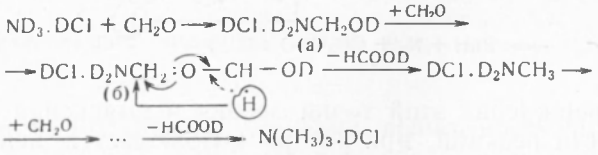


(I)

Реакция идет в кислой среде при сравнительно высокой температуре, т. е. в условиях, благоприятствующих образованию эфира муравьиной кислоты. Что касается расщепления промежуточно образующегося эфира, то оно аналогично известному для муравьинокислых эфиров некоторых спиртов ([11]). Вероятно, реакция каталитического восстановления карбоновых кислот по П. П. Шорыгину ([12]) имеет также сходный механизм:



Реакции восстановительного метилирования могут быть проведены и без применения муравьиной кислоты, при помощи одного формальдегида. Так, при нагревании хлористого аммония с параформальдегидом получают триметиламин ([13]). Согласно нашей точке зрения, механизм этой реакции должен быть изображен схемой*:



Если это так, то при проведении реакции с дейтерированным хлористым аммонием и обычным формальдегидом должен получаться триметиламин, не содержащий избыточного дейтерия. Опыты подтвердили это предположение.

Хлористый аммоний-d_4 (8 г), водород которого содержал 18 000 γ дейтерия, нагревался в колбе с обратным холодильником с 20 г сухого параформальдегида (промыт спиртом и эфиром, высушен в вакууме над фосфорным ангидридом). При 150—160° смесь гомогенизируется и начинается выделение двуокиси углерода. После замедления выделения CO_2 смесь нагревалась в течение 1—1,5 час. при 180—200°. Затем вода отгонялась при этой же температуре, к охлажденному остатку прибавлялся по каплям избыток раствора гидроокиси натрия

* Образующаяся в ходе реакции муравьиная кислота, повидимому, реагирует с (а) по уравнению, аналогичному (I).

в обычной воде, и триметиламин отгонялся, в конце при легком нагревании, в приемник, находящийся в твердой углекислоте. После отгонки всего триметиламина он из приемника перегонялся в концентрированную соляную кислоту. Раствор хлористоводородного диметиламина выпаривался на водяной бане, продукт перекристаллизовывался из сухого хлороформа, растворитель отгонялся в вакууме. Полученный хлористоводородный триметиламин сжигался над окисью меди. В 3 опытах воды от сожжения имели избыточную плотность 21, 25 и 13 γ.

Если бы третий атом водорода метильных групп триметиламина происходил из хлористого аммония, то, если учесть разбавление его дейтерия выделяющимся при реакции водородом формальдегида, вода от сожжения соли должна была бы иметь избыточную плотность $\frac{3 \cdot 18000 \cdot 4}{10 \cdot 7} \cong 3000\,\gamma$ (сжигалась соль, полученная из обычной соляной кислоты).

Сравнение этой величины с найденными показывает, что третий атом водорода метильных групп триметиламина происходит только из формальдегида, но не из хлористого аммония, воды или O — H- или N — H-групп любых возможных промежуточных продуктов реакции.

Гомолитический характер расщепления связей в промежуточном соединении (б) подтверждается, кроме общих соображений, высказанных ранее ([7]), также и тем, что альдегиды в спиртовом аммиачном растворе восстанавливаются водородом до аминов на никелевом катализаторе ([14]). Эта последняя реакция может иметь только гомолитический механизм.

Тот факт, что при взаимодействии формальдегида с хлористым аммонием не образуется четвертичных аммониевых оснований, Деккер и Беккер ([15]) объясняли механизмом, в первой фазе аналогичным нашему. Однако последующие ступени их механизма представляются нам мало обоснованными. Отсутствие указанных соединений легко объяснить тем, что хлористый аммоний не способен присоединяться к формальдегиду, так как после присоединения его водорода к кислороду альдегида положительно заряженная часть остатка $[NH_3]^+$ не будет взаимодействовать с положительно же заряженным атомом углерода альдегида.

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

Поступило
11 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Fredenhagen, K. Bonhoeffer, Zs. phys. Chem., **A181**, 379 (1938). [2] А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, **78**, 283 (1951). [3] А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ДАН, **80**, 221 (1951). [4] Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, ДАН, **85**, 827 (1952). [5] Г. П. Миклухин, А. Ф. Рекашева, ДАН, **93**, 491 (1953). [6] А. Ф. Рекашева, Б. Е. Груз, ДАН, **92**, 337 (1953). [7] А. Ф. Рекашева, Г. П. Миклухин, ЖОХ, **24**, 96, 106 (1954). [8] Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов и др., ДАН, **90**, 569 (1953). [9] V. Vigneaud, J. F. Chandler, et al., J. Biol. Chem., **164**, 603 (1946). [10] W. Tarpey, H. Hauptmann, et al., J. Am. Chem Soc., **72**, 5126 (1950). [11] И. Губен, Методы органической химии, **2**, в. 1, М.—Л., 1941, стр. 304. [12] П. П. Шорыгин, Избр. тр., Изд. АН СССР, М.—Л., 1950. [13] Eschweiler, Ber., **38**, 880 (1905). [14] G. Mignonac, C. R., **171**, 1148 (1920). [15] H. Decker, P. Becker, Ann., **395**, 360 (1913).