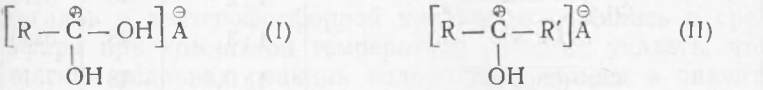
Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 4

*ХИМИЯ*

В. Н. СЕТКИНА и член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ

# О РЕАКЦИЯХ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА НАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ С ДЕЙТЕРОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

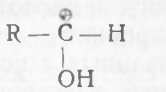
Насыщенные кетоны и карбоновые кислоты в растворах сильных минеральных кислот вступают с последними в реакцию водородного обмена, в которой участвуют атомы водорода при α-углеродах. Принимая во внимание, что карбоновые кислоты и кетоны в растворах сильных минеральных кислот существуют в виде солеобразных продуктов присоединения — солей карбония ([1]) (I и II), был сделан вывод, что карбониевый углерод сообщает атомам водорода при соседних с ним углеродах способность вступать в реакцию водородного обмена с кислотами ([2]):



(I) (II)

Однако существенный вопрос о том, обладают ли обменоспособностью те атомы водорода, которые непосредственно связаны с карбониевым углеродом, не мог быть решен на этих веществах и остался открытым.

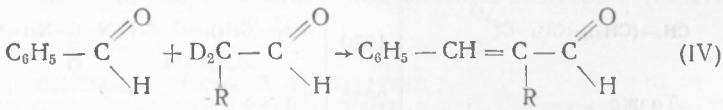
Для того чтобы решить этот вопрос, мы изучили реакции водородного обмена альдегидов с дейтерофосфорной кислотой. Ион карбония, отвечающий альдегидам, должен иметь строение (III), характерной чертой которого является наличие атома водорода, непосредственно связанного с карбониевым углеродом:



(III)

Данные, приведенные в табл. 1 (опыты 1, 2, 3, 4), показывают, что все те альдегиды, которые не имели атомов водорода при α-углеродах, оказались не способными к реакции водородного обмена с дейтерофосфорной кислотой. Отсюда следует, что атом водорода, непосредственно связанный с карбониевым углеродом (см. III) не способен к водородному обмену с кислотами.

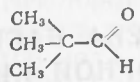
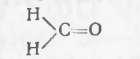
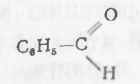
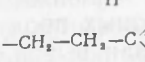
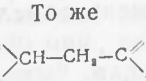
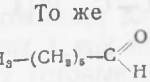
Напротив, альдегиды, имевшие атомы водорода при α-углеродах, вступили в реакцию водородного обмена с дейтерофосфорной кислотой (опыты 5—12, табл. 1). Чтобы установить местоположение атомов дейтерия в молекулах альдегидов после обмена, были получены их бензальные производные (IV), которые, как оказалось, не содержали дейтерия (см. табл. 2).



(IV)

Эти данные также служат дополнительным доказательством того, что атом водорода альдегидной группы в реакции водородного обмена с дейтерофосфорной кислотой не участвует.

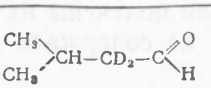
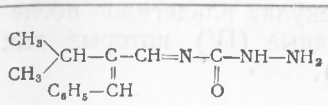
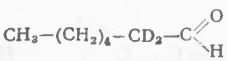
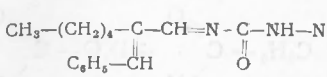
Таблица 1

| №№ опытов | Альдегид | Условия опыта: мол. отн. $D_3PO_4$: альдегид | Условия опыта: время реакции в час. | Избыточн. плотн. воды сожжения альдегидов в γ/см³: рассчитан.*** | Избыточн. плотн. воды сожжения альдегидов в γ/см³: найд. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1* |  | 1 : 1,1 | 22 | 19030 (для всех атомов H) | 10 |
| 2** |  | 1 : 2,4 | 1 | 33260 (для всех атомов H) | 180 |
| 3** | То же | 1 : 1,8 | 1 | 24190 (для всех атомов H) | 70 |
| 4* |  | 1 : 3,7 | 90 | 10650 (для всех атомов H) | 140 |
| 5 |  | 1 : 2 | 45 | 8070 (для α-H) | 5710 |
| 6 | То же | 1 : 2,5 | 18 | 6910 (для α-H) | 2920 |
| 7 | То же | 1 : 3 | 24 | 6960 (для α-H) | 3680 |
| 8 |  | 1 : 2 | 48 | 6470 (для α-H) | 4630 |
| 9 | То же | 1 : 3 | 48 | 5240 (для α-H) | 1230 |
| 10 |  | 1 : 0,9 | 48 | 7310 (для α-H) | 5700 |
| 11 | То же | 1 : 1,5 | 24 | 4930 (для α-H) | 2820 |
| 12* | То же | 1 : 2 | 16 | 4780 (для α-H) | 1230 |

* Избыточная плотность воды сожжения определялась в семикарбазонах.
** Обмен формальдегида исследовался в $D_2SO_4$ при —12°.
*** Расчет равновесной избыточной плотности воды сожжения альдегидов проведен без учета побочных процессов конденсации.

Таким образом, исследование реакции водородного обмена насыщенных альдегидов в дейтерофосфорной кислоте позволило обнаружить ранее неизвестное свойство ионов карбония — отсутствие подвижности атомов водорода, непосредственно связанных с положительно заряженным углеродом, имеющим незавершенную электронную оболочку (секстет электронов).

Таблица 2

| №№ опытов | Исходный альдегид: формула | Исходный альдегид: избыточн. плотн. воды сожжения в γ/см³ | Семикарбазон, получ. из продукта конденсации исходн. альдегида с бензальдегидом: формула | Семикарбазон, получ. из продукта конденсации исходн. альдегида с бензальдегидом: избыточн. плотн. воды сожжения в γ/см³ |
|---|---|---|---|---|
| 1 |  | 1230 |  | 0 |
| 2 |  | 1230 |  | 15 |
| 3 | То же | 2830 | То же | 18 |

Кроме того, эти исследования на новом классе веществ подтвердили общее для ионов карбония свойство — сообщать протонную подвижность атомам водорода у α-углеродных атомов. В этом проявляется сопряжение карбониевого центра с σ-связями соседнего с ним атома углерода.

## Описание опытов*

Исходные вещества. Альдегиды перед опытом были очищены через бисульфитные производные и перегнаны на колонке эффективностью 20—25 теоретических тарелок. Триметилуксусный альдегид был синтезирован по методу Кемпбелла ([3]) и перегнан на колонке эффективностью 30 теоретических тарелок. Константы исходных альдегидов приведены в табл. 3.

Таблица 3

| Альдегид | Т. кип. в °С и давл. в мм рт. ст. | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ |
|---|---|---|---|
| н-Масляный . . . . | 73,5 | 1,3812 | 0,8034 |
| Изовалериановый . . | 91—92,5 | 1,3903 | 0,8068 |
| н-Энантовый . . . . | 61/32 | 1,4122 | 0,8188 |
| Триметилуксусный . | 74—74,2/771 | 1,3791 | 0,7832 |
| Бензальдегид . . . . | 71/18 | 1,5450 | 1,0472 |

Дейтерофосфорная кислота была получена растворением фосфорного ангидрида в окиси дейтерия.

Реакция водородного обмена альдегидов в дейтерофосфорной кислоте. Опыты по водородному обмену различных альдегидов в дейтерофосфорной кислоте проводились в среде безводного эфира при комнатной температуре. Следует указать, что даже в таких мягких условиях реакция водородного обмена в значительной степени осложняется реакциями конденсации альдегидов (после опыта не удается выделить свыше 30—40% от веса взятых в реакцию альдегидов).

В связи с тем, что водородный обмен различных альдегидов с дейтерофосфорной кислотой проводился в близких условиях, мы ограничимся подробным описанием условий реакции на примере энантола.

Энантол и дейтерофосфорная кислота 12,35 г (0,108 мол.) свежеперегнанного энантола (т. кип. 61°/32 мм, $n_D^{20}$ 1,4122, $d_4^{20}$ 0,8188) смешивались при охлаждении с 5,49 г (0,054 мол.) дейтерофосфорной кислоты (81100 γ/см³), растворенной в 10 мл абсолютного эфира. Через 16 час. реакционная смесь нейтрализовалась 10% раствором бикарбоната натрия и экстрагировалась эфиром. Эфирный раствор сушился поташом и фракционировался. Фракция энантола (т. кип. 63°/33 мм, $n_D^{20}$ 1,4125, $d_4^{20}$ 0,8229) имела избыточную плотность воды сожжения 1220 γ/см³. Семикарбазон, полученный из этого энантола, в пересчете на альдегид имел избыточную плотность воды сожжения 1230 γ/см³ (опыт 12, табл. 1).

Реакция водородного обмена формальдегида в дейтеросерной кислоте**. Безводная серная кислота инициирует реакции конденсации и полимеризации альдегидов даже при низкой температуре, поэтому мы отказались от исследования реакции водородного обмена альдегидов в дейтеросерной кислоте, изучив ее лишь для формальдегида. Для этой цели полиоксиметилен $(CH_2O)_x$ деполимеризовался при нагревании в концентрированной серной кислоте и растворялся в безводной дейтеросерной кислоте. Реакционная смесь оставлялась на 1 час при —12°, после чего формальдегид отгонялся в приемник, охлажденный до —70°, и сжигался. По избыточной плотности воды сожжения формальдегида определялось содержание дейтерия (опыты 1, 2, табл. 1).

---

* В работе принимала участие А. Н. Астахова.

** Реакция водородного обмена формальдегида в $D_2SO_4$ изучена Е. В. Быковой.

Определение местонахождения дейтерия в молекулах альдегидов. Для удаления α-атомов водорода из обогащенного дейтерием энантола (2820 γ/см³) последний конденсировался с бензальдегидом в присутствии едкого натра. Продукт конденсации — α-амилкоричный альдегид (т. кип. 170—175°/28 мм, $n_{D_0}$ 1,5461, $d$ 0,9712) переводился в семикарбазон, который очищался двухкратной кристаллизацией из спирто-водного раствора.

Аналогичные исследования были проведены с изовалериановым альдегидом. В обоих случаях дейтерий практически отсутствовал в воде сожжения соответствующих семикарбазонов, полученных из бензальных производных альдегидов (табл. 2).

Поступило
4 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Hantzsch, Zs. phys. Chem., 61, 257 (1908); 65, 41 (1909); A. Hantzsch, W. Laugbein, Zs. anorg. Chem., 204, 193 (1932). [2] В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, ДАН, 92, № 2, 341 (1953); Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ДАН, 94, № 1, 69 (1954). [3] K. N. Campbell, J. Am. Chem. Soc., 59, 1980 (1937).