Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 5

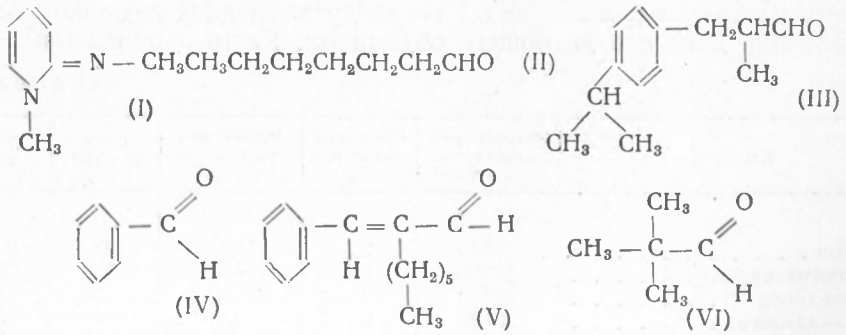
*ХИМИЯ*

Член-корреспондент АН СССР Д. Н. КУРСАНОВ и З. Н. ПАРНЕС

# О РЕАКЦИЯХ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА АЛЬДЕГИДОВ

Исследование способности альдегидов вступать в реакцию водородного обмена с тяжелой водой в щелочной среде встречало затруднения, так как щелочь вызывает быстрое и глубокое изменение альдегидов, вследствие чего вопрос о способности альдегидов вступать в реакцию водородного обмена до сих пор не мог считаться окончательно разрешенным ([1], [2]).

Нам казалось интересным изучить обменоспособность альдегидов с $D_2O$ в присутствии диметилпиридонимина (I), являющегося сильным основанием, и, в противоположность неорганическим основаниям, хорошо растворимым в диоксане. Применение диоксана в качестве растворителя дает возможность брать в опыты разбавленные растворы альдегидов, что уменьшало скорость конденсации и полимеризации их. В результате проведенной работы оказалось, что при нагревании при 100° в течение 50 час. энантол (II) и цикламенальдегид (III) обменивают первый два, второй один атом водорода. Бензальдегид (IV), жасминальдегид (V) и триметилацетальдегид (VI), не имеющие атомов водорода, связанных с $C_\alpha$, в реакцию водородного обмена практически не вступают.

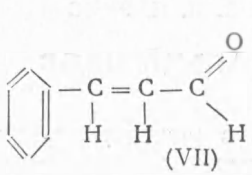



Из этих данных следует, что атом водорода функциональной группы альдегидов в щелочной среде при 100° не вступает в реакцию водородного обмена. В нейтральной среде при комнатной температуре отсутствие обменоспособности этого атома водорода было установлено Томпсоном и Кромвеллом ([3]). На основании этого можно сделать заключение, что в реакциях водородного обмена альдегидов участвуют только атомы водорода при $C_\alpha$.

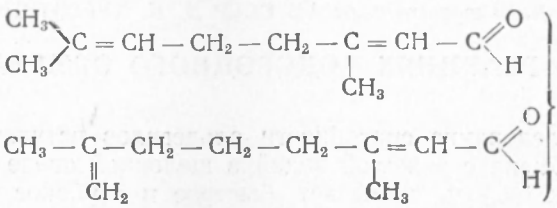
Кроме того, местоположение дейтерия при $C_\alpha$ было установлено в случае энантола конденсацией дейтеросодержащего энантола (избыточная плотность воды сожжения его семикарбазона 1180 $\gamma/см^3$) с бензальдегидом. Полученный в результате реакции жасминальдегид (V) практически не содержал дейтерия (избыточная плотность воды сожжения его семикарбазона 30 $\gamma/см^3$).

Коричный альдегид (VII) не вступает в реакцию водородного обмена, что находится в согласии с найденным нами ранее фактом отсутствия протонной подвижности атома водорода, находящегося у $C_\alpha$-углерода при двойной связи (α, β-ненасыщенные кетоны) (4).

Цитраль (VIII), напротив, вступает в реакцию водородного обмена, причем в обмен вступает значительно более одного атома водорода. Это показывает, что в водородном обмене участвуют атомы водорода метильной и метиленовой групп при $C_\gamma$ атомах углерода. Найденный факт может служить еще одним примером явлений перенесения реакционного центра, аналогично тому, что мы наблюдали при изучении реакции водородного обмена форона (4):



(VII)



(VIII)

Таким образом, показано, что альдегиды вступают в реакцию водородного обмена с утяжеленной водой в растворе диоксана в присутствии N, N′-диметилпиридонимина. При этом в обмен вступают атомы водорода, находящиеся при $C_\alpha$. В α, β-непредельных альдегидах атом водорода при $C_\alpha$ в реакции водородного обмена участия не принимает, но, вследствие перенесения реакционного центра, обменоспособными становятся атомы водорода при $C_\gamma$.

## Экспериментальная часть*

Опыты проводили в растворе сухого диоксана с катализатором N, N′-диметилпиридонимином. Диметилпиридонимин брали в опыты в запаянных тонкостенных ампулках, которые разбивали под слоем раствора для предохранения от влаги воздуха и $CO_2$. Вещества в опыты брали в следующих количествах: альдегид 0,1 г-моля, утяжеленной воды 0,05 г-моля и добавляли диоксана до общего объема мл. Раствор помещали в ам-

Таблица 1

| Альдегид | Начальн. утяжеленность воды в γ/см³ | Число атомов H при $C_\alpha$ | Расчет для подв. ат. H в γ/см³ | Опыт в γ/см³ | Обмен в % |
|---|---|---|---|---|---|
| Энантол . . . . . | 20550 | 2 | 1100 | 980 | 90 |
| Цикламенальдегид . . . . . | 28700 | 1 | 860 | 795 | 92 |
| Бензальдегид . . . . . | 28700 | 0 | (2390)* | 35 | 1 |
| Жасминальдегид . . . . . | 28700 | 0 | (935)* | 45 | 5 |
| Коричный альдегид . . . . . | 28700 | 0 | (2005)* | 45 | 2 |
| Цитральальдегид . . . . . | 20550 | 5** | 1435 | 1150 | 70 |
| Триметилацетальдегид*** . . | 29500 | 0 | (1300)* | 7 | 0,5 |

* Расчет проведен в предположении, что в реакцию водородного обмена вступает 1 H.

** 5 атомов водорода при $C_\gamma$.

*** Сжигался семикарбазон.

пулу, добавляли 0,1—0,2 г катализатора. Запаянную ампулу нагревали 50 час. на кипящей водяной бане. По окончании опыта к раствору прибавляли пикриновой кислоты для нейтрализации диметилпиридонимина и отгоняли воду и диоксан. Альдегид дважды перегоняли и сжигали над рас-

* В выполнении экспериментальной части принимала участие Р. Г. Кононова.

каленной окисью меди. Полученную при сожжении воду очищали принятым в лаборатории способом и измеряли ее избыточную плотность.

Использованные в работе вещества характеризуются следующими константами: энантол т. кип. 90,0—90,5° при 107 мм; триметилацетальдегид т. кип. 72,3—73,0° при 735 мм; его семикарбазон т. пл. 189,0—189,5°; цикломенальдегид т. кип. 140,5—141,5° при 19 мм; жасминальдегид т. кип. 132,0—132,5° при 4 мм; бензальдегид т. кип. 80,0—80,5° при 26 мм; коричный альдегид т. кип. 135,0—136,0° при 25 мм.

Результаты опытов приведены в табл. 1.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26 III 1955

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. F. Bonhoeffer, O. Klar, Naturwiss., 22, 45 (1934). [2] K. F. Bonhoeffer, W. D. Walters, Zs. phys. Chem., A181, 441 (1938). [3] A. F. Thompson Jr., N. H. Cromwell, J. Am. Chem. Soc., 61, 1374 (1939). [4] Д. Н. Курсанов, З. Н. Парнес, ДАН, 91, 1125 (1953). [5] А. Н. Несмеянов, Д. Н. Курсанов, К. А. Печерская, З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 592.