Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 6

ХИМИЯ

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

О РЕАКЦИИ ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА НАСЫЩЕННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ДЕЙТЕРОСЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

Реакция водородного обмена атомов водорода алкильных групп карбоновых кислот с минеральными дейтерокислотами ([1,2]) протекает значительно легче, чем с окисью дейтерия ([3]).

В предыдущем сообщении ([1]) мы показали, что реакция водородного обмена карбоновых кислот с безводными дейтеросерной и дейтерофосфорной кислотами протекает при комнатной температуре. В этих условиях с окисью дейтерия карбоновые кислоты практически не обмениваются. Основываясь на том, что карбоновые кислоты с сильными минеральными кислотами образуют ацидиевые соли (I), имеющие карбониевое строение, мы пришли к выводу, что сравнительная легкость водородного обмена карбоновых кислот обусловлена способностью карбониевого центра сообщать подвижность атомам водорода при соседнем с ним углероде

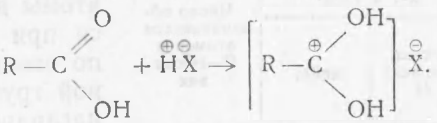


Таблица 1

Карбоновая кислота	Условия реакции: мол. отношения карб. к-та: D_2SO_4	Условия реакции: избыточн. плотн. исходн. D_2SO_4	Условия реакции: продолжит. реакции в час.	Избыточн. плотн. воды сожжения солей карб. к-т в γ/см³: вычисл. для α-H	Избыточн. плотн. воды сожжения солей карб. к-т в γ/см³: вычисл. для всех H	Избыточн. плотн. воды сожжения солей карб. к-т в γ/см³: найд.	Обмен в % от величины, рассчитан. для α-H
$(CH_3)_2CH-COOH$	1 : 2,1	15400	116	1470	5130	1210	82
	1 : 0,8	16400	185	1150	3050	1130	98
	1 : 1	16400	260	1180	3330	1070	91
$CH_3-CH_2-CH(C_2H_5)-COOH$	1 : 0,9	90800	120	3970	11870	4060	102
	1 : 1	16400	310	610	1700	490	80
$(CH_3)_2CH-CH_2-COOH$	1 : 1	16350	120	1034	2610	1032	100
	1 : 1	14700	310	1310	2630	1210	91
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-COOH$	1 : 3,1	95800**	189	11610	31920	10940	94
	1 : 2,1	21500	214	2680	5680	2320	87
$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-CH_2COOH$	1 : 2,7	89200*	240	8850	25010	3750	42
	1 : 2,2	95800**	2520	9095	23530	7830	86
$(CH_3)_3C-COOH$***	1 : 1,1	16400	196	—	2870	57	—
	1 : 1	16400	460	—	2760	130	—

* D_2SO_4 содержала 7% SO_3.
** D_2SO_4 содержала 0,7% SO_3.
*** Для определения содержания дейтерия кислота переводилась в медную соль.

Это заключение основывалось на близости величин избыточной плотности воды сожжения карбоновых кислот, определенных из опыта, с величинами, вычисленными для обменного равновесия при участии в обмене только α-атомов водорода.

Для подтверждения сделанного нами вывода о местоположении дейтерия в алкильных группах карбоновых кислот мы изучили обменоспособность карбоновых кислот изо-строения с различным числом α-атомов водорода. Реакция водородного обмена изучалась в условиях, описанных ранее ([1]). Карбоновые кислоты, выделенные после реакции водородного обмена, обычно нейтрализовались содой, и содержание дейтерия определялось в солях карбоновых кислот. В опытах с триметилуксусной кислотой определение содержания дейтерия проводилось в медных солях, тщательно очищенных перекристаллизацией из водно-спиртового раствора. Тщательная очистка медной соли триметилуксусной кислоты необходима была потому, что трехзамещенные уксусные кислоты под действием концентрированной серной кислоты претерпевают изомеризацию ([4]) и другие побочные реакции ([5]). Данные по водородному обмену насыщенных карбоновых кислот различного строения приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что все карбоновые кислоты, содержащие атомы водорода при α-углероде, вступают в реакцию водородного обмена, в то время как триметилуксусная кислота, не содержащая атомов водорода у α-углерода, в реакцию водородного обмена не вступает. Из полученных данных следует также, что реакция водородного обмена распространяется лишь на атомы водорода, находящиеся при α-углеродном атоме по отношению к карбоксильной группе. Это положение наглядно демонстрируется в табл. 2, в которой приведены данные о водородном обмене карбоновых кислот, содержащих различное количество α-атомов дейтерия.

Таблица 2

Карбоновая кислота	Избыточн. плотн. воды сожжения солей карб. к-т в γ/см³		Число обменявшихся атомов в С—Н связях
	вычисл. для всех Н	найд.	
CH_3COOH	4730	4190	~3
CH_3CH_2COOH	3830	2280	~2
$(CH_3)_2CH—COOH$	3050	1130	~1
$(CH_3)_3C—COOH$	2870	57	~0

Прямое доказательство местоположения дейтерия в карбоновых кислотах мы получили при бромировании * н-масляной и этилмасляной кислот, выделенных после реакции водородного обмена. Оказалось, что α,α-дибромомасляная и α-бром-α-этилмасляная кислоты не содержат дейтерия в алкильных группах. Так например, избыточная плотность воды сожжения Na-соли α-этилмасляной кислоты составляла 490 γ / см³, после бромирования 31 γ /см³

$$CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CD}}—COOH \rightarrow CH_3—CH_2—\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CBr}}—COOH$$

Таким образом, на основании всех данных, полученных нами при изучении реакции водородного обмена насыщенных карбоновых кислот различного строения с дейтерокислотами, можно сделать заключение, что в образующихся ионах карбония обменоспособными являются лишь атомы водорода, находящиеся при углероде, соседнем с карбониевым атомом. Эти данные показывают, что, в отличие от углеводородных ионов, карбония ([8]), катионный центр в рассматриваемых ионах не способен пере-

* Бромирование проводилось по методике, описанной Розенмундом, а также Фриделем и Махукой ([6], [7]).

мещаться по цепи углеродных атомов, так как это привело бы к обмену всех атомов водорода в алкильных группах кислоты. Очевидно, что отсутствие миграции катионного центра в ионе карбония (I) объясняется его строением. В ионе (I) с карбониевым углеродом связаны две гидроксильные группы, имеющие необобщенные пары электронов у атомов кислорода, которые, повидимому, и препятствуют перемещению катионного центра.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11 V 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Сеткина, Е. В. Быкова, ДАН, 92, 341 (1953). [2] W. R. Heyningen, D. Rittenberg, R. Schoenheimer, J. Biol. Chem., 125, 495 (1938); R. Schoenheimer, D. Rittenberg, A. S. Keston, J. Am. Chem. Soc., 59, 1765 (1937). [3] Г. П. Миклухин, ДАН, 70, 437 (1950); Усп. хим., 17, 663 (1948). [4] C. Schuerch Jr., E. H. Huntress, J. Am. Chem. Soc., 71, 2238 (1949). [5] A. Bistryzski, Louis Mauron, Ber., 40, 4370 (1907). [6] K. W. Rosenmund, Ber., 42, 4472 (1910). [7] C. Fiedel, V. Machuca, Jahresber. Chem., 1861, 461. [8] В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, О. Д. Стерлигов, А. Л. Либерман, ДАН, 85, 1045 (1952).