

Л. Е. Тер-Минасян

Электросинтез *o*-фенилендиамина

Сообщение I. Влияние материала катода на электровосстановление *o*-нитроанилина

В процессе изыскания новых лекарственных веществ А. Л. Мнджояном и его сотрудниками [1] были синтезированы многочисленные органические соединения, при синтезе целого ряда из коих возникла необходимость разработать препаративный метод получения одного из промежуточных продуктов — *o*-фенилендиамина. Именно поэтому нами и было предпринято исследование процесса электрохимического восстановления *o*-нитроанилина.

Таким образом, задачей настоящего исследования являлось изучение катодного процесса восстановления *o*-нитроанилина с целью разработки рационального метода электрохимического синтеза *o*-фенилендиамин.

Вопросу электрохимического восстановления *o*-нитроанилина в литературе посвящено лишь небольшое число работ. Эльбс [2] при восстановлении *o*-нитробензолазофенола в спиртовом растворе серной кислоты на никелевом катоде получил *p*-аминофенол и *o*-нитроанилин; последний в этих условиях восстанавливался дальше в *o*-фенилендиамин. Роде [3] путем электрохимического восстановления *o*-нитроанилина в водно-спиртовом растворе уксуснокислого натрия на катоде из никелевой сетки получил *o*-фенилендиамин с 70%-ным выходом. Мак-Ки и Герапостолоу [4] подвергли *o*-нитроанилин электрохимическому восстановлению в концентрированных растворах смесей натриевой и калиевой солей ксилосульфокислоты на катодах из монель-металла и получили высокие выходы *o*-фенилендиамин (88,0—96,0%), однако, авторами после электролиза *o*-фенилендиамин не был извлечен из католита и выходы продукта восстановления определялись только методом диазотирования. Кроме того, не было изучено влияние различных факторов на процесс электровосстановления *o*-нитроанилина. Затруднения, возникающие при выделении продукта восстановления из католита и малодоступность электролита сильно снижают ценность данной работы для использования ее в лабораторной практике.

Установка, использованная для электросинтеза, а также способ извлечения кристаллического *o*-фенилендиамин из католита после электролиза описаны нами ранее [5]. В большинстве опытов точка плавления полученного *o*-фенилендиамин колебалась в пределах 100—103°C, что хорошо совпадает с литературными данными (102—103°C). Однако в некоторых опытах, при получении малых выходов

o-фенилендиамина, продукт реакции был загрязнен значительными количествами исходного *o*-нитроанилина. В этих случаях продукт очищался перекристаллизацией из воды. Для сравнения результатов, полученных на различных катодах (медь, цинк, ртуть, алюминий, графит, олово, свинец, железо, никель, платина) здесь использованы некоторые данные, опубликованные нами в упомянутой выше статье.

Общей характеристикой течения процесса электровосстановления *o*-нитроанилина в каждом отдельном случае служили выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу в процентах. Для определения выходов по току при электролизе пропусклось только теоретически необходимое для восстановления *o*-нитроанилина количество электричества. Для определения выходов по веществу пропусклось дважды превышающее теоретически необходимое количество электричества.

Для расчета выхода *o*-фенилендиамина по току использовалась следующая формула:

$$B = \frac{a \times 100}{0,672 \times Q},$$

где: *B* — выход *o*-фенилендиамина по току в %; *a* — количество полученного *o*-фенилендиамина в г; *Q* — количество пропущенного через электролит постоянного тока в а-час; 0,672 — теоретическое количество *o*-фенилендиамина в г, которое должно образоваться при прохождении через электролит одного а-часа постоянного тока.

Выход по веществу рассчитывался по формуле:

$$M = \frac{a \times 100}{0,783 \times b},$$

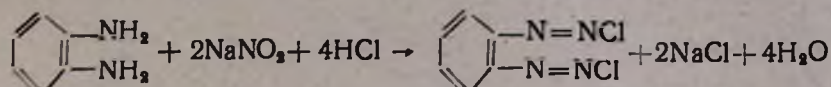
где: *M* — выход *o*-фенилендиамина по веществу в %; *a* — количество полученного *o*-фенилендиамина в г; *b* — количество вводимого в электролизер *o*-нитроанилина в г; 0,783 — теоретическое количество *o*-фенилендиамина в г, которое должно образоваться из одного г *o*-нитроанилина при его восстановлении.

Для проверки надежности полученных результатов выходы *o*-фенилендиамина по току и по веществу после электролиза определялись не только методом извлечения из католита кристаллического *o*-фенилендиамина и его взвешивания, но и методом диазотирования.

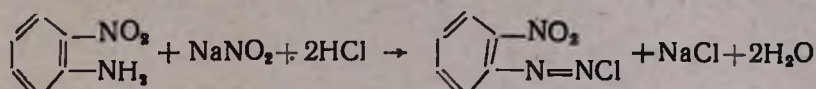
После электролиза диазотирование производилось следующим образом. Объем католита доводился дистиллированной водой до 400 мл, пипеткой отбиралось 5,0 мл католита, на водяной бане выпаривался этиловый спирт, остаток помещался в коническую колбу емкостью 200 мл, куда добавлялось 20,0 мл концентрированной соляной кислоты и затем колба доливалась дистиллированной водой до 50 мл. Этот раствор охлаждался до 3—4° в бане с толченым льдом и титровался 0,2-молярным раствором азотистокислого натрия. Под конец титрования раствор азотистокислого натрия приливался медленно, по каплям.

Реакция диазотирования считалась законченной, если по истечении 5 минут после прибавления последней капли азотистокислого натрия в реакционной смеси обнаруживалась свободная азотистая кислота (иодкрахмальная бумага).

Результаты титрования не могли рассчитываться по уравнению



ввиду наличия в католите исходного *о*-нитроанилина, реагирующего с одной молекулой азотистой кислоты



Поэтому нами был разработан графический способ вычисления абсолютных количеств *о*-фенилендиамина по данным титрования.

Расчет результатов титрования производился следующим образом. Так как в 1 мл 0,2-молярного раствора азотистокислого натрия содержится 0,01380 г азотистокислого натрия, то в израсходованных на пробу (5,0 мл) А мл раствора азотистокислого натрия содержится $x = 0,01380 \cdot A$ г азотистокислого натрия. Так как после электролиза, в целях получения сравнительных данных и для упрощения вычислений, во всех случаях объем католита доводился дистиллированной водой до 400 мл, то получаем следующее выражение для общего количества израсходованного на весь объем католита азотистокислого натрия: $y = 1,1040 \cdot A$ г азотистокислого натрия. Из величины y определялись количества *о*-нитроанилина и *о*-фенилендиамина следующим образом: предварительно, на основании опытных данных, был построен график, на оси абсцисс которого откладывались концентрации *о*-нитроанилина и *о*-фенилендиамина в католите в моль/л, а на оси ординат — количества израсходованного на диазотирование азотистокислого натрия в г. Зная величину y , легко по графику (рис. 1) найти концентрации *о*-нитроанилина и *о*-фенилендиамина и на основании этих данных вычислить выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу. Для построения этого графика нами были взяты одиннадцать смесей *о*-нитроанилина и *о*-фенилендиамина, с различным содержанием в них обоих компонентов, но так, чтобы общее содержание обоих компонентов в растворе (200 мл этилового спирта + 200 мл 4%-ного раствора едкого натра) равнялось 0,40 моль/л. Таким образом, концентрации *о*-фенилендиамина в смеси постепенно возрастали (0; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20; 0,24; 0,28; 0,32; 0,36; 0,40), а концентрации *о*-нитроанилина соответственно падали (0,40; 0,36; 0,32; 0,28; 0,24; 0,20; 0,16; 0,12; 0,08; 0,04; 0). Эти смеси с заведомо известными концентрациями обоих компонентов диазотировались и, таким образом, определялись израсходованные в каждом отдельном случае количества 0,2-молярного раствора азотистокислого натрия (табл. 1).

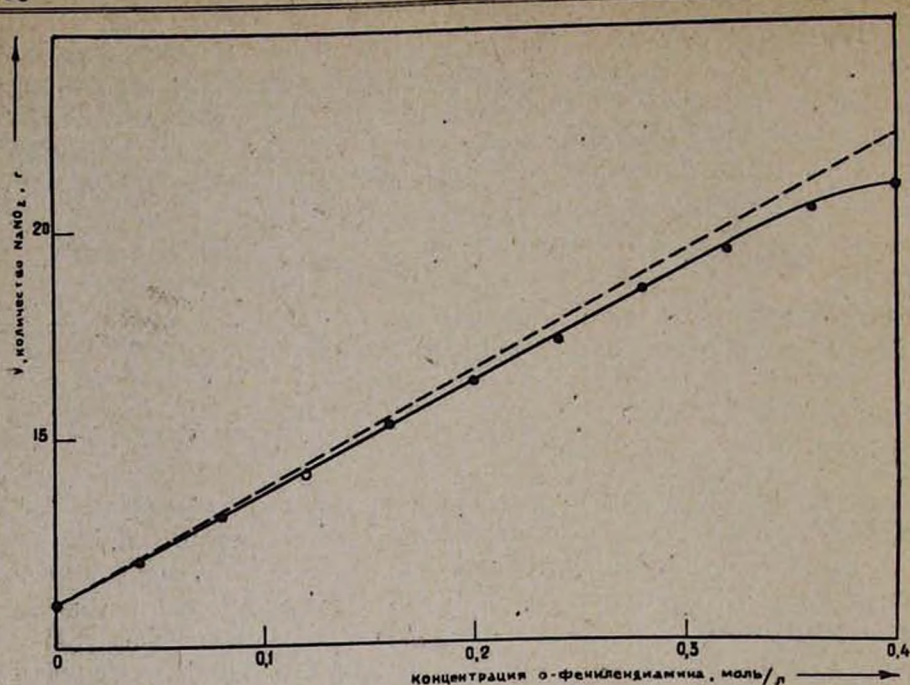


Рис. 1.

Результаты наших определений (сплошная кривая) при малых концентрациях *о*-фенилендиамина в смеси хорошо совпадали с результатами теоретических вычислений (пунктирная кривая). С повышением концентрации *о*-фенилендиамина в смеси получается некоторое расхождение между опытной и теоретической кривыми в сторону

Таблица 1
Данные по диазотированию различных смесей *о*-нитроанилина и *о*-фенилендиамина

Концентрация в смеси моль/л		Количество израсходован- ного при диазо- тировании 0,2-молярного раствора NaNO ₂ мл
<i>о</i> -нитроани- лина	<i>о</i> -фенилен- диамина	
0,400	0	11,01
0,360	0,040	12,04
0,320	0,080	13,09
0,280	0,120	14,07
0,240	0,160	15,22
0,200	0,200	16,25
0,160	0,240	17,23
0,120	0,280	18,40
0,080	0,320	19,31
0,040	0,360	20,32
0	0,400	20,86

заниженности опытных данных. По-видимому, такое отклонение можно приписать своеобразным затруднениям, возникающим при диазотировании диаминов, у которых обе аминогруппы принадлежат одному ядру. В этих случаях успешно можно получить дважды диазотированный продукт лишь при условии применения избытка концентрированной соляной кислоты [6].

Сопоставление данных таблиц 2 и 3 показывает, что выходы *о*-фенилендиамина, определенные для одного и того же опыта двумя

различными методами — взвешиванием выделенных количеств *о*-фенилендиамина и методом титрования католита — значительно отличаются

Таблица 2

Влияние материала катода на выходы *о*-фенилендиамина по току и по веществу (данные получены методом выделения кристаллического *о*-фенилендиамина)

Материал катода	№ опыта	Выходы <i>о</i> -фенилендиамина по току			№ опыта	Выходы <i>о</i> -фенилендиамина по веществу		
		на 400 мл католита г	для отдельн. опыта в %	среднее значение в %		на 400 мл католита г	для отдельн. опыта в %	среднее значение в %
Cu	15	12,82	74,1	74,5	19	15,05	87,0	86,6
	16	12,96	74,9		20	14,91	86,2	
Zn	21	11,61	67,1	66,5	24	12,63	73,0	72,4
	22	11,40	65,9		25	12,42	71,8	
Hg	26	13,75	79,5	79,8	28	14,86	85,9	86,3
	27	13,86	80,1		29	15,00	86,7	
Al	30	7,85	45,4	46,0	32	9,81	56,7	57,2
	31	8,03	46,6		33	9,98	57,7	
Графит	34	11,19	61,7	64,2	36	12,32	71,2	70,9
	35	11,02	63,7		37	12,21	70,6	
Sn	38	11,89	68,7	68,1	40	12,72	73,5	74,1
	39	11,68	67,5		42	12,92	74,7	
Pb	43	14,39	83,2	83,0	45	15,45	89,3	89,9
	44	14,32	82,8		46	15,66	90,5	
Fe	47	10,00	57,8	58,4	49	11,76	68,0	67,6
	48	10,21	59,0		50	11,63	67,2	
Ni	51	10,79	62,4	62,0	53	11,83	68,4	68,7
	52	10,66	61,6		54	11,94	69,0	
Pt	55	9,53	55,1	55,5	58	11,82	68,3	67,8
	56	9,67	55,9		59	11,64	67,3	

друг от друга; при этом выходы, полученные методом диазотирования, всегда на 3,5—4,4% больше выходов, полученных методом выделения кристаллического *о*-фенилендиамина, что, очевидно, можно объяснить неизбежностью потерь при извлечении из католита кристаллического *о*-фенилендиамина.

После электролиза в католите определялись количества только *о*-нитроанилина и *о*-фенилендиамина, так как промежуточные продукты восстановления *о*-нитроанилина—его нитрозо- и гидросиламиновое производные не были обнаружены. Очевидно, упомянутые промежуточные продукты являются очень сильными деполаризаторами и с большой скоростью восстанавливаются соответственно до более глубоких стадий восстановления.

Скорость и степень восстановления органических соединений зависят в значительной степени от материала катода, влияние которого на процесс электровосстановления сказывается через потенциал катода, перенапряжение водорода и каталитическое действие материала катода.

Предварительные опыты восстановления *о*-нитроанилина показали, что восстановление до *о*-фенилендиамина успешно протекает в Известия X, № 3—2

Таблица 3

Влияние материала катода на выходы *о*-фенилендиаминa по току и по веществу (данные получены методом диазотирования)

Материал катода	№ опыта	Колич. израсходованного 0,2-молярного раствора NaNO_2 А, мл		Выходы <i>о</i> -фенилендиаминa по току			№ опыта	Колич. израсходованного 0,2-молярного раствора NaNO_2 А, мл		Выходы <i>о</i> -фенилендиаминa по веществу		
				моль/л	для отдельного опыта в %	среднее значение в %				моль/л	для отдельного опыта в %	среднее значение в %
Cu	15	17,37	19,18	0,313	78,2	78,5	19	18,51	20,44	0,365	91,3	90,7
	16	17,43	19,24	0,315	78,8		20	18,43	20,35	0,360	90,0	
Zn	21	16,70	18,44	0,284	71,0	70,5	24	17,24	19,03	0,307	76,7	76,3
	22	16,59	18,32	0,280	70,0		25	17,16	18,95	0,304	76,0	
Hg	26	17,83	19,68	0,332	83,0	83,6	28	18,44	20,36	0,361	90,3	90,7
	27	17,97	19,84	0,337	84,2		29	18,50	20,42	0,364	91,0	
Al	30	14,68	16,21	0,199	49,8	50,2	32	15,73	17,37	0,244	61,0	61,4
	31	14,75	16,28	0,202	50,5		33	15,81	17,45	0,247	61,8	
Графит	34	16,49	18,20	0,275	68,8	68,3	36	17,07	18,85	0,300	75,0	74,6
	35	16,39	18,09	0,271	67,8		37	17,00	18,77	0,297	74,2	
Sn	38	16,83	18,58	0,290	72,5	72,0	40	17,34	19,14	0,311	77,8	78,2
	39	16,73	18,47	0,286	71,5		42	17,39	19,20	0,314	78,5	
Pb	43	18,21	20,10	0,348	87,0	86,7	45	18,64	20,58	0,374	93,5	94,0
	44	18,16	20,05	0,345	86,3		46	18,70	20,65	0,378	94,5	
Fe	47	15,83	17,48	0,247	61,8	62,5	49	16,78	18,53	0,288	72,0	71,4
	48	15,95	17,61	0,253	63,2		50	16,68	18,41	0,283	70,8	
Ni	51	16,30	17,99	0,267	66,7	66,3	53	16,83	18,58	0,290	72,5	72,9
	52	16,20	17,88	0,263	65,8		54	16,90	18,66	0,293	73,3	
Pt	55	15,58	17,20	0,237	59,3	59,6	58	16,81	18,56	0,289	72,3	71,7
	56	15,63	17,26	0,240	60,0		59	16,70	18,44	0,284	71,0	

щелочной среде. На основании этих опытов при изучении влияния материала катода были выбраны следующие условия: катодит — этиловый спирт (200 мл) + 4%-ный раствор едкого натра (200 мл); концентрация *о*-нитроанилина в катодите 0,4 моль/л = 22,1 г; анод — медная спираль; анолит — 2%-ный раствор едкого натра; температура 40°C; катодная плотность тока 10 а/дм².

Как видно из таблиц 2 и 3, лучшие результаты по электровосстановлению *о*-нитроанилина получены на катодах из ртути, свинца и меди, что, вероятно, можно объяснить высоким перенапряжением водорода на ртути и свинце и каталитическим действием меди. Высокие выходы *о*-фенилендиаминa на свинцовом катоде обуславливаются не только наличием высокого перенапряжения, но и тем, что в процессе электрохимического восстановления *о*-нитроанилина на поверхности катода образуется губка, которая, по-видимому, оказывает электрокаталитическое действие. К такому же выводу о высоких электрокаталитических свойствах свинцовой губки пришли также Изга-

рышев и Фиошин [7] при исследовании процесса электрохимического восстановления о-, м- и п-нитробензойных кислот в соответствующие аминбензойные кислоты.

На наш взгляд, в начальной стадии электровосстановления преобладающее влияние на эффективность восстановления о-нитроанилина оказывает высокое перенапряжение водорода; в дальнейшем, когда поверхность губки становится значительной и перенапряжение водорода несколько падает [7, 8], преобладающее влияние на эффективность восстановления оказывает электрокаталитическое действие свинцовой губки.

В ы в о д ы

1. Изучено влияние материала катода на процесс электрохимического восстановления о-нитроанилина. Показано, что электровосстановление о-нитроанилина в о-фенилендиамин с успехом протекает в водно-спиртовых растворах едкого натра на катодах из ртути, меди, цинка, алюминия, графита, олова, свинца, железа, никеля и платины.

2. При электровосстановлении о-нитроанилина наибольшие выходы о-фенилендиамина по току и по веществу получены на катодах из ртути (79,8; 86,3%), свинца (83,0; 89,9%) и меди (74,5; 86,6%).

3. Эффективность электровосстановления о-нитроанилина на катодах из ртути и меди, вероятно, можно объяснить высоким перенапряжением водорода на ртути и каталитическим действием меди. Эффективность электровосстановления о-нитроанилина на свинцовом катоде, по-видимому, обуславливается как высоким перенапряжением водорода, так и электрокаталитическим действием образующейся на катоде свинцовой губки.

Институт тонкой органической химии
АН АрмССР

Поступило 25 III 1957

Լ. Ե. ՅԵՐ-ՄԻՃԱՍՅԱՆ

Օ-ՖԵՆԻԼԵՆԴԻԱՄԻՆԻ ԷԼԵԿՏՐԱՍԻՆԹԵԶ

Հ ա ղ ա ղ ու լ ի Լ. Կաթողի Շյուրի ազդեցությամբ օ-նիտրոանիլինի էլեկտրապերակցման վրա

Ա. Լ. Մնջոյանը և նրա աշխատակիցները սինթեզել են մեծ թվով օրգանական միացություններ: Այդ միացությունների մի ամբողջ շարքի սինթեզի համար անհրաժեշտություն ծագեց ստանալ միջանկյալ նյութերից մեկը՝ օ-ֆենիլենդիամինը: Այդ իսկ պատճառով մենք ձեռնամուխ եղանք օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի հետազոտությանը: Այսպիսով, այս հետազոտության խնդիրն է հանդիսանում օ-նիտրոանիլինի վերականգնման կաթոդային պրոցեսի ուսումնասիրությունը՝ օ-ֆենիլենդիամինի էլեկտրաքիմիական սինթեզի ռացիոնալ մեթոդ մշակելու նպատակով:

Ներկա հաղորդման մեջ նկարագրված են մեր կատարած հետազոտությունների արդյունքներն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման պրոցեսի վրա կաթոդի նյութի ազդեցության վերաբերմամբ:

օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսը յուրաքանչյուր փորձի դեպքում բնութագրվում է օ-ֆենիլենդիամինի ելքերով ըստ հոսանքի և ըստ նյութի, հաշված տոկոսներով: Անհրաժեշտ է նշել, որ օ-ֆենիլենդիամինի ելքերը որոշվել են ոչ միայն բյուրեղային օ-ֆենիլենդիամինն անջատելու եղանակով, այլ նաև զիազոտացման մեթոդով: Դիազոտացման տվյալների համաձայն օ-ֆենիլենդիամինի ելքերը հաշվելու համար մեր կողմից մշակված է գրաֆիկ մեթոդ, որը նկարագրված է հիմնական տեքստում:

Կատարված փորձերի արդյունքները թույլ են տալիս անել հետևյալ եզրակացությունները.

1. Ուսումնասիրված է կաթոդի նյութի ազդեցությունն օ-նիտրոանիլինի էլեկտրաքիմիական վերականգնման պրոցեսի վրա: Մույց է տրված, որ օ-նիտրոանիլինի վերականգնումը մինչև օ-ֆենիլենդիամին հաջողությամբ ընթանում է նատրիումի հիդրօքսիդի քրա-սպիրտային լուծույթներում սնդիկի, պղնձի, ցինկի, ալյումինիումի գրաֆիտի, անագի, կապարի, երկաթի, նիկելի և պլատինի վրա:

2. օ-նիտրոանիլինի էլեկտրավերականգնման դեպքում օ-ֆենիլենդիամինի ամենամեծ ելքերն ըստ հոսանքի ու ըստ նյութի ստացվել են սնդիկի (79,8, 86,30/0), կապարի (83,0, 89,90/0) և պղնձի (74,5, 86,60/0) վրա:

3. օ-նիտրոանիլինի էֆեկտիվ էլեկտրավերականգնումը սնդիկի և պղնձի վրա երևի կարելի է բացատրել ջրածնի բարձր գերլարվածությամբ սնդիկի վրա և պղնձի կատալիտիկ ազդեցությամբ: Կապարի վրա օ-նիտրոանիլինի էֆեկտիվ էլեկտրավերականգնումը հավանաբար պայմանավորվում է ինչպես ջրածնի բարձր գերլարվածության առկայությամբ, այնպես էլ կաթոդի վրա առաջացող կապարե սպունգի էլեկտրակատալիտիկ ազդեցությամբ:

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, А. Н. Оганесян, Н. М. Диванян, ДАН АрмССР, 18, 111 (1954); А. Л. Мнджоян, В. Г. Африкян, Г. Л. Папаян, ДАН АрмССР, 20, 133 (1955).
2. К. Elbs. О. Копп, Z. f. Elektrochem., 5, 103 (1898).
3. A. Roindz, Z. f. Elektrochem., 7, 338 (1900).
4. R. H. Mc-Kee, B. G. Gerapostolou, Trans. Am. Electrochem. Soc., 68, 329 (1935).
5. Л. Е. Тер-Минасян, ЖФХ, 27, 719 (1953).
6. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, ГОНТИ хим. лит., Москва, 1955, 422.
7. Н. А. Изгарышев, М. Я. Фиошин, ЖОХ, 24, 766 (1954).
8. F. Tafel, Z. physik. Chem., 50, 712 (1905).