

А. Г. Канкаян

Висмутид магния (Mg_3Bi_2) как восстановитель

Сообщение II

В предыдущей работе [1] были приведены результаты опытов применения висмутида магния в качестве восстановителя нитросоединений. В настоящей работе сообщаются некоторые данные, характеризующие Mg_3Bi_2 как восстановителя для кето- и азосоединений.

Восстановление бензофенона

Восстановление бензофенона было проведено в водной, водно-спиртовой и щелочной средах и показало, что из возможных продуктов восстановления образуется бензгидрол. Последний из реакционной массы извлекался эфиром*, выкристаллизовывался, сушился и взвешивался. Восстановитель брался в четырехкратном по сравнению с потребным для восстановления взятого бензофенона в дифенилметан количестве. Продолжительность опытов—два часа, температура реакции $60-70^\circ$.

Восстановление в водной среде. Кетона—2 г, восстановителя—12 г, воды—40 мл. Из эфирного раствора выкристаллизовывается 1,806 г вещества с т. пл. $66-68^\circ$, которое с концентрированной серной кислотой давало характерную темно-красную окраску. Эти данные и результаты анализа** идентифицируют его как бензгидрол.

Выход составляет 89,13% от теории.

Найдено %: С 84,59; 84,74; Н 6,82; 6,82

$C_{12}H_{12}O$. Вычислено %: С 84,74; Н 6,56.

Восстановление в водно-спиртовой среде. Кетона—2 г, восстановителя—12 г, спирта—30 мл, воды—20 мл. Продукт восстановления (1,492 г) имел т. пл. $64-66^\circ$; с концентрированной серной кислотой давал красную окраску. Выход составляет 73,59% от теории.

Найдено % С 85,01; Н 6,91

$C_{12}H_{12}O$. Вычислено %: С 84,74; Н 6,56.

* При наличии спирта он предварительно удалялся.

** Так как состав бензгидрола очень близок к составу бензофенона и оба эти соединения хорошо растворяются в эфире, результаты анализа не могут служить верным доказательством получения бензгидрола; отсюда и возникла необходимость во всех случаях в продукте восстановления проверять наличие бензофенона. Это делалось пробой на получение семикарбазона бензофенона. Во всех случаях в продукте восстановления кетон отсутствовал. Анализы произведены в аналитической лаборатории Химического института АН АрмССР.

Восстановление в щелочной среде. Бензофенона—2 г, восстановителя—12 г, 10% раствора NaOH—50 мл. Получено 1,8 г вещества с т. пл. 65—66°, которое с концентрацией серной кислотой давало характерную темно-красную окраску. Выход составляет 88,38% от теории.

Найдено %: С 84,91, 84,92; Н 6,65; 6,81
 $C_{12}H_{12}O$. Вычислено %: С 84,74; Н 6,56.

Восстановление азобензола

Результаты восстановления азобензола висмутидом магния, приведенные в таблице 1, показывают, что восстановление азобензола в водной среде не идет (опыт 6), а в водно-спиртовой и в щелочной средах продуктом восстановления является гидразобензол. Выход последнего достигает 94% от теории.

Гидразобензол обычно получается в щелочной среде: при применении Mg_3Bi_2 (в водно-спиртовой среде) щелочная среда ($pH \approx 10,6$), создающаяся образуемой при разложении висмутида магния водой гидроокисью магния, является достаточной для протекания этого процесса.

Гидразобензол из реакционной смеси извлекался эфиром*. Последний удалялся и выкристаллизовавшийся продукт сушился и определялся его выход. Превращением продукта восстановления азобензола в щелочно-спиртовом растворе обратно в азобензол и в бензидин (при действии концентрированной соляной кислоты) и определением его температуры плавления (122—124°) он идентифицировался как гидразобензол.**

Таблица 1

Исходные вещества		Условия опыта					Выход гидразобензола	
количество в г		H_2C в мл	C_2H_5OH в мл	кон 20% раствор мл	Т. в°С	продол- жит. опыта в часах	количество гидразобен- зола в г	выход в %, от теории
бен- зола	сплава							
1	2,145	20	20	—	при кипячении	2	0,95	93,96
1	2,145	20	20	—	.	1	0,96	94,95
1	2,145	20	20	—	.	0,5	0,92	90,90
1	1,287 30% избыток	20	20	—	.	1	0,95	93,96
1	.	20	20	—	.	0,5	0,95	93,96
1	4,290 300% избыток	30	20	—	.	1	восстановление не идет	
1	.	10	10	5	.	0,5	0,90	89,96

* Спирт предварительно удалялся.

** Ввиду того, что состав гидразобензола очень близок к составу азобензола, продукт восстановления последнего не подвергался анализу.

Сравнивая выходы гидразобензола, полученного при продолжительности опыта в полчаса, в один и два часа, констатируем, что оптимальной продолжительностью опыта является один час (оп. 1; 2 и 3).

Из таблицы 1 видно также, что хороший выход гидразобензола получается уже при применении восстановителя в количестве на 50 % большем требуемого по теории; дальнейшее увеличение его количества не меняет результатов.

Высокие выходы гидразобензола при восстановлении азобензола висмутидом магния (1) дают основание предложить новый препаративный способ его получения, оптимальные условия которого соответствуют условиям четвертого опыта.

Восстановление *п*-аминоазобензола

Условия и результаты опытов восстановления *п*-аминоазобензола висмутидом магния, представленные в таблице 2, показывают, что испытуемый восстановитель легко расщепляет связь между атомами азота и образует анилин и *п*-фенилендиамин.

Таблица 2

Исходные вещества		Условия опыта				Выход анилина		
количество в г		H ₂ O в мл	C ₂ H ₃ OH в мл	щелочь 20% расств. КОН мл	Т. в °С	продолжит. опыта в часах	количество C ₆ H ₅ NH ₂ ·HCl	выход от теории в %
<i>п</i> -аминоазобензола	сплава							
2	7,975 150% избыток	20	20	—	при кипении	2	1,22	92,84
2	"	20	20	—	"	1	1,12	82,25
2	"	20	20	—	"	0,5	1,22	92,84
2	"	20	20	—	"	0,5	1,23	92,89
2	4,785 50% избыток	20	20	—	"	0,5	1,01	77,60
2	"	20	20	—	"	0,5	1,02	77,86
2	4,7975 50% избыток	30	20	—	"	0,5	0,97	73,84
2	"	7	15	8	"	0,5	1,19	90,58

По истечении времени, предназначенного для опыта, образующийся анилин перегонялся с водяными парами. К дистиллату прибавлялась соляная кислота до кислой реакции и раствор солянокислого анилина выпаривался на водяной бане до прекращения запаха хлористого водорода. Солянокислый анилин перекристалizовывался, сушился, взвешивался; он идентифицировался определением температуры плавления (189—190°).

* Висмут может быть извлечен из реакционной массы.

Отметим, что дистиллат анилина во всех случаях содержал следы *n*-фенилендиамин, вследствие чего т. п. полученного солянокислого анилина несколько ниже требуемой.

Сопоставляя данные, полученные из опытов, проведенных в различных условиях, констатируем, во-первых, что выход анилина, при применении восстановителя в количестве на 50% большем против требуемого, составляет 77% от теории (оп. 5 и 6). Увеличение количества восстановителя благоприятно влияет на выход анилина, и при применении 150% избытка он составляет 93% от теории (оп. 3 и 4).

Выход анилина в водной среде на 19% ниже, что указывает на благоприятное влияние растворителя — спирта. Из таблицы видно также, что увеличение продолжительности реакции более получаса не приводит к повышению выхода амина (срав. оп. 3, 4 и 1, 2); из этого следует, что в течение получаса сплав-восстановитель практически полностью разлагается.

Присутствие щелочи в реакционной смеси не изменяет ход восстановления и выход анилина (срав. результат оп. 8 и 3,4). Следовательно, оптимальные условия восстановления *n*-аминоазобензола-спиртоводная среда, повышенная температура (кипение), продолжительность опыта — полчаса, применение восстановителя в количестве на 100-150% большем против требуемого по реакции и механическое перемешивание реакционной смеси; в этих условиях выход анилина составляет 93% от теории.

В ы в о д ы

1. Висмутид магния восстанавливает бензофенон в бензгидрол. Выход последнего достигает 90% от теории.

2. Азобензол восстанавливается в гидразобензол. Максимальный выход последнего получается при проведении реакции в водно-спиртовой среде; при этом выход гидразобензола составляет 95% от теории.

3. При восстановлении *n*-аминоазобензола висмутидом магния в водной и в водно-спиртовой среде получают анилин и *n*-фенилендиамин. Процент восстановления *n*-аминоазобензола больше в присутствии спирта и составляет 90,5%.

Ерванский государственный университет

Кафедра аналитической химии

Поступило 21 XI 1959

Ա. Գ. Կանկյան

ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԻ (Mg_3B_2) ԲԻՍՄՈՒՏԻՏԸ ՈՐՊԵՍ ՌԵԴՈՒԿՑԻՉ

Հաղորդում II

Ա մ ֆ ո ւ փ ո ւ մ

Առաջին հաղորդման մեջ [1] մագնեզիումի բիսմութիտը բնորոշված է որպես ռեդուցիչ և բերված են նիտրոբենզոլի ռեդուցման փորձերից ստացված արդյունքները:

Ներկա հաղորդման մեջ բերված են տվյալներ, որոնք ցույց են տալիս փորձարկվող ռեդուկցիչի պիտանիությունը կետո և ազո-միացությունների ռեդուկցման համար: Ջանազան միջավայրերում ռեդուկցված են բենզոֆենոնը, ազոբենզոլը և ալ-ամինոազոբենզոլը:

Ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում կետո խումբը վերածվում է CHON -ի, իսկ ազոմիացությունների դեպքում՝ բացվում է ազոտի ատոմների միջև եղած կամ երկու կապը կամ՝ դրանցից միայն մեկը: Ընդ որում, ջրա-սպիրտային միջավայրում ազոբենզոլը տեսականի 95% ելքով վերածվում է հիդրազոբենզոլի, իսկ ալ-ամինոբենզոլը նույն միջավայրում տեսականի 90% ելքով վերածվում է անիլինի և ալ-ֆենիլնիլամինի:

Բենզոֆենոնը 99% ելքով վերածվում է բենզհիդրոլի:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. Г. Канкян, Научные труды ЕГУ 60, 103 (1957).