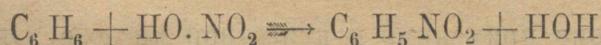
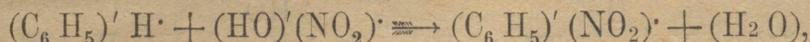


О реакциях разрыва и образования двойных связей.

Когда студент, последовательно изучая химию, переходит от неорганических соединений к органическим, ему иногда приходится встречаться с необходимостью отрешиться от некоторых, сделавшихся уже привычными представлений. Самые обыкновенные реактивы почему-то ведут себя в органической химии совершенно иначе, чем в неорганической. Так кислоты, особенно такие сильные, как азотная, серная, — диссоциируют всегда с отщеплением водородного иона; щелочи — KOH, NaOH — отщепляют ион гидроксила. Но те же кислоты с органическими соединениями взаимодействуют по прямому противоположному типу:

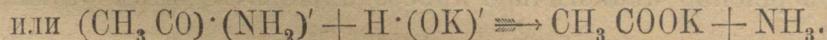
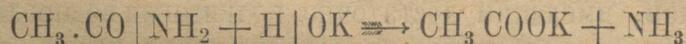


а по ионно—электронной схеме даже:



т. е. одна из сильнейших кислот диссоциирует, как щелочь.

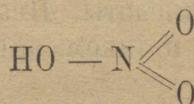
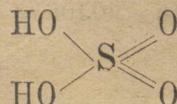
Реакцию действия щелочей на амиды органических кислот пишут так:



Здесь щелочь отдала свой водород, т. е. прореагировала, как кислота; а между тем реакция очень хорошо идет в разбавленном водном растворе, т. е. в таких условиях, когда имеет место почти полная диссоциация на $K \cdot (OH)'$, а вовсе не на $(KO)'$ и H:

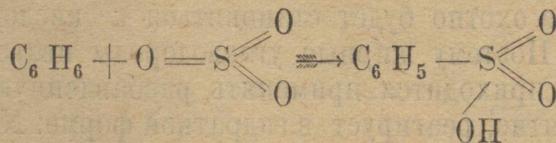
Таким образом приходится как-то перекраивать уже твердо установленные понятия и невольно возникает мысль, нельзя ли объяснить встретившиеся процессы как-нибудь иначе, без этих противоестественных допущений, что кислота становится щелочью, а щелочь кислотой.

Возьмем те же реакции нитрования и сульфирования, но обратим внимание не на гидроксильную группу, а на другие части молекул серной и азотной кислоты:

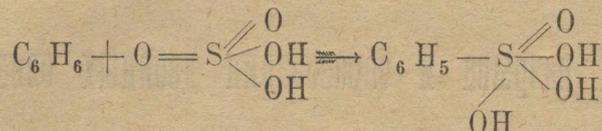


Если мы вместо серной кислоты возьмем ее ангидрид $O = S \begin{array}{l} O \\ // \\ O \end{array}$ и им по-

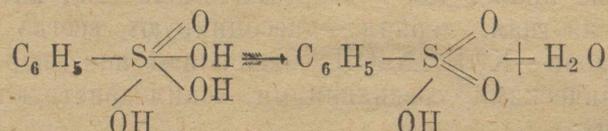
дствуем на бензол, то произойдет такое же сульфирование, — только здесь оно протекает значительно легче. Между тем в ангидриде гидроксильных групп нет и реакцию можно представить только так:



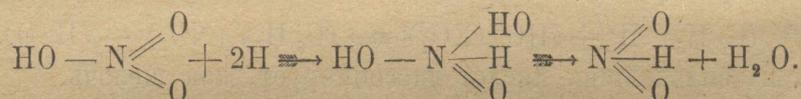
Очень вероятно, поэтому, что и серная кислота действует на углеводороды не своей гидроксильной группой, а общей с ангидридом частью молекулы,



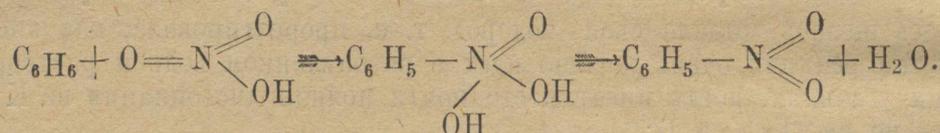
Дальнейший ход процесса понятен, если вспомнить, что соединения с несколькими гидроксилами при одном атоме С, N, S и т. д. часто бывают непрочны и легко разлагаются, отдавая воду:



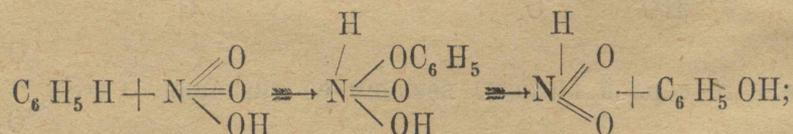
То же объяснение применимо и к азотной кислоте. Она может действовать не только как кислота, но и как окислитель, напр., с водородом в момент выделения:



С углеводородом, имеющим достаточно подвижный водородный атом, может произойти совершенно аналогичное присоединение, а потом отщепление воды:



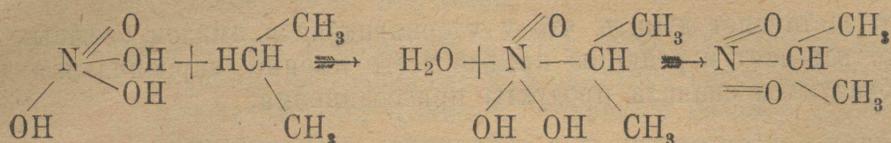
При таком толковании, кислота вовсе не реагирует по типу щелочи и даже с точки зрения ионной теории вполне понятно, что положительный водород станет к отрицательному кислороду, а углеводородный остаток к азоту. Если же принять во внимание возможность нейтрального распада, то объясняется даже побочная реакция, которая всегда в большей или меньшей степени наблюдается при нитровании, Это—появление бурых паров, т. е. восстановление азотной кислоты. Некоторая доля молекул кислоты и бензола может прореагировать в таком направлении:



далее HNO_2 разложится на H_2O , NO и NO_2 , а фенол при условиях нитрования бензола тотчас пронитруется и окислится дальше.

Если вместо фенила мы поставим какой-нибудь электроположительный радикал, который более охотно будет становиться к кислороду, то преобладает реакция окисления. Поэтому жирные углеводороды нельзя нитровать крепкой азотной кислотой, а приходится применять разбавленную (при сильном нагревании). Она, вероятно, реагирует в гидратной форме: $\text{NO}(\text{OH})_3$ или $\text{N}(\text{OH})_5$;

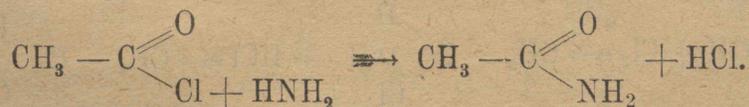
здесь гидроксилы, действительно, держатся непрочно; они легко отщепляются с выделением воды, но может один из них оторваться и вместе с водородом углеводорода, если тот достаточно подвижен:



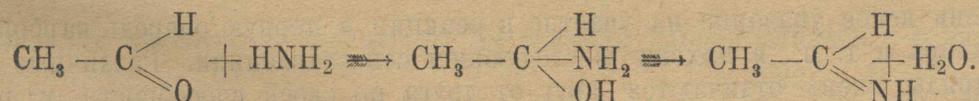
Разбирая теперь гидролиз амидов щелочами, мы заметим, что и в молекуле амида, кроме группы NH_2 , имеется двойная связь между С и О. Двойная связь вообще значительно активнее простой. Разорвать простую связь между углеродами в большинстве случаев бывает очень трудно, двойная же почти всегда рвется легко, под влиянием самых разнообразных реагентов. Кроме того, известно, что простая связь углерода с кислородом вообще разрывается легче связей между звеньями углеродного скелета.

Отсюда естественно было бы ожидать, что связь карбонильная, т. е. двойная связь между углеродом и кислородом, будет еще подвижнее. Действительно, альдегиды и кетоны дают реакции присоединения еще легче этиленовых углеводородов, присоединяя даже многие такие молекулы, которые на углеводороды вовсе или почти вовсе не действуют, как NaHSO_3 , NH_3 , NH_2OH , HCN , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$, NH_2 , металл-органические соединения и пр. Не действуют на карбонильную связь галоиды, которые весьма трудно соединяются с кислородом, окислители—по той же причине, и молекулы типа HX , где X—галоид, гидроксил и т. п., так как образующиеся продукты присоединения чрезвычайно легко опять отдают HX . Между тем, напр., NH_3 не присоединяется к этилену никак не по этой причине, потому что $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ —соединение достаточно прочное; $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OSOONa}$ тоже не должен бы очень легко отдавать HO.SOONa ; просто у $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ двойная связь рвется труднее.

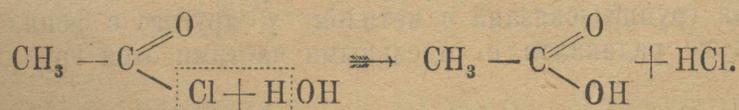
Таким образом карбонильная связь там, где она одна присутствует, оказывается чрезвычайно активной. Однако рассматривая соединения, где карбонильный углерод соединен еще с галоидом, гидроксилем, амино-группой или другим неорганическим радикалом,—почти всегда считают, что в первую очередь реагирует как-раз этот атом или радикал, а не разрывается двойная связь. Так пишут уже упоминавшуюся реакцию омыления амидов. При действии аммиака на хлорангидриды принимают просто обмен галоида на амино-группу:



При этом совершенно забывают, что если мы возьмем молекулы с галоидом или карбонилем по отдельности, т. е. напр., $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3\text{—CH=O}$, то первая для взаимодействия с аммиаком требует (при обыкновенной температуре) нескольких дней, а вторая реагирует моментально, почти так же, как хлорангидрид:



Точно также вода с хлористым ацетилом взаимодействует очень быстро, как думают, по уравнению:

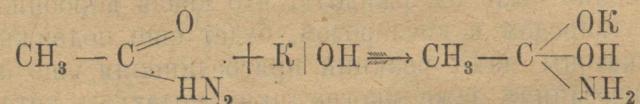


Между тем $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{Cl}$ с водой обменивает хлор на гидроксил чрезвычайно медленно, в то время, как присоединение воды к карбонилу там, где продукт более или менее устойчив (как хлораль-гидрат, гидраты щавелевой, мевоксалевой кислот и т. п.), идет очень быстро.

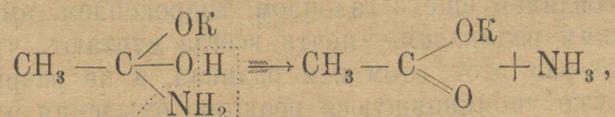
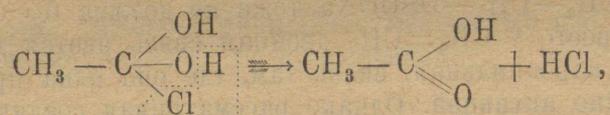
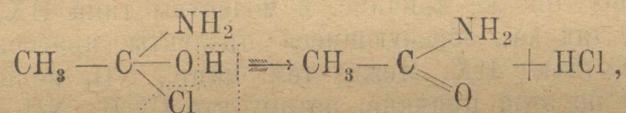
Все это заставляет думать, что у хлорангидридов, амидов, сложных эфиров и др. часто вступает в реакцию прежде всего именно карбонильная двойная связь и образуются сначала продукты присоединения:



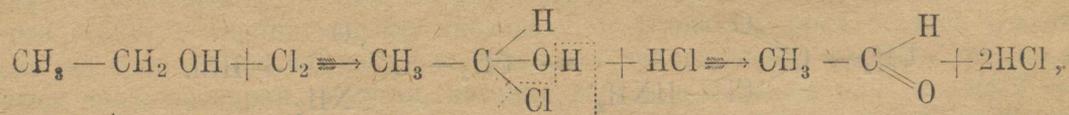
У амидов со щелочью сначала происходит присоединение ионов K и $(\text{OH})'$:



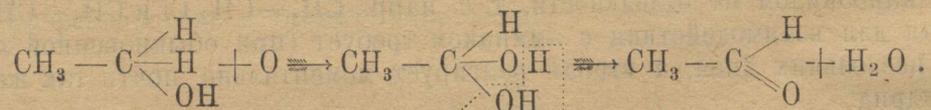
Такие вещества не удастся выделить, но это ничему не противоречит: они просто чрезвычайно неустойчивы и сразу разлагаются с выделением HCl , H_2O , NH_3 :



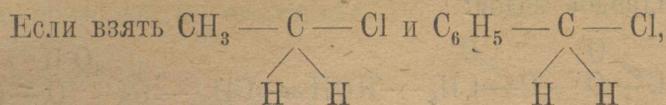
совершенно аналогично первому продукту хлорирования спирта:



или продукту окисления спирта:



Очень ясное указание на участие в реакции в первую очередь карбонила, а не хлора и т. п., я нахожу в следующем сопоставлении. Различные хлорангидриды очень отличаются друг от друга по своей способности к реакциям. Хлористый ацетил дымит на воздухе, а с водой моментально вскипает. Хлористый бензоил надо для полного разложения долго взбалтывать со щелочью. По строению $\text{CH}_3\text{.COCl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{.COCl}$ различаются тем, что у одного хлорангидридная группа связана с метилом, у другого с фенилом. Сравним соединения тех же радикалов с отдельными частями этой группы: с C—Cl и с C=O .



то галоид у второго даже более подвижен.

Не то у карбонильных соединений. Ацетон легче всех других кетонов дает реакции, свойственные карбонильной связи; соединяется с бисульфитом, присоединяет синильную кислоту, образует оксим, фенилгидразон, семикарбазон, конденсируется с пирролом и т. д.

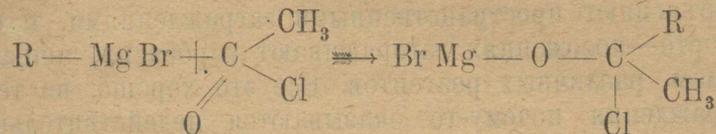
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Бензофенон или вовсе не вступает в эти реакции или только очень трудно. Значит, подвижность хлора вследствие замены метила фенилом изменилась в сторону увеличения, подвижность карбонильной группы уменьшилась очень сильно. Так же уменьшилась и способность к реакциям хлорангидрида. Все это становится ясным, если принять, что в хлорангидридах начинает реакцию не хлор, а карбонил.

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

Некоторое экспериментальное подтверждение такого толкования можно видеть в следующем сделанном мною опыте:

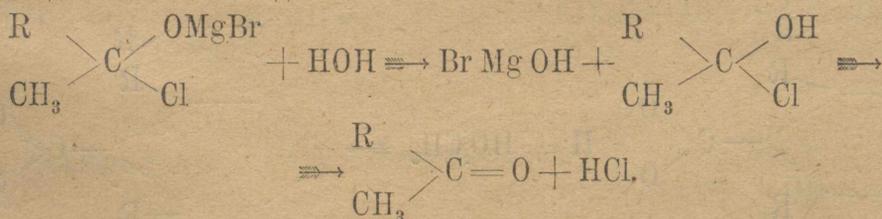
При приготовлении метил-а-пиррил-кетона из бром-магни-пиррола с хлористым ацетилем образуется твердая масса. Пятикратным взбалтыванием с большими количествами эфира я мог извлечь из нее только 20% кетона. Остальное количество удержалось и выделилось лишь после разложения водой. Этот факт опять легко объясняется при допущении предварительного присоединения к карбонильной связи¹⁾:



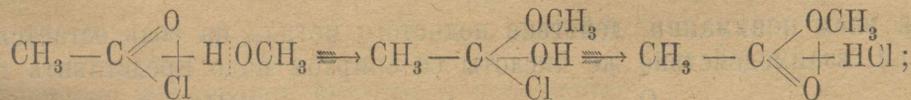
Этот продукт может, конечно, реагировать и так:



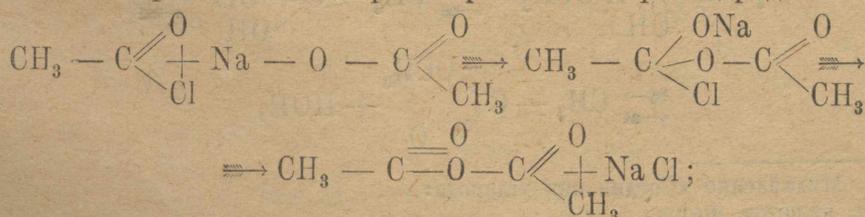
(часть кетона все-таки извлекалась эфиром), но быстрое разложение всей массы происходит только с водой:



Совершенно так же можно толковать многие другие реакции, напр., образование эфиров при взаимодействии хлорангидридов со спиртами:

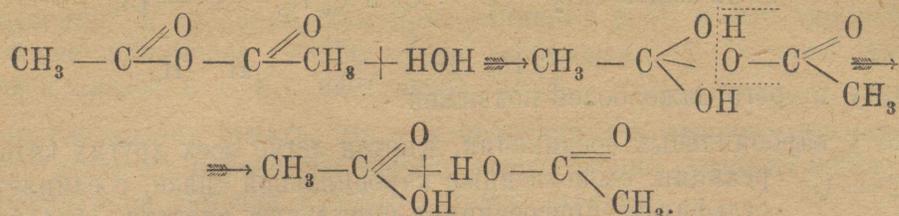


образование ангидридов кислот при нагревании хлорангидридов с солями:

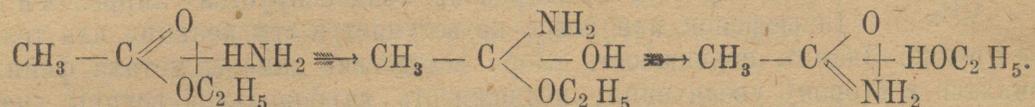


¹⁾ Такое объяснение встречается у Я. И. Михайленко («Соединения углерода» ч. I).

разложение ангидридов водой:

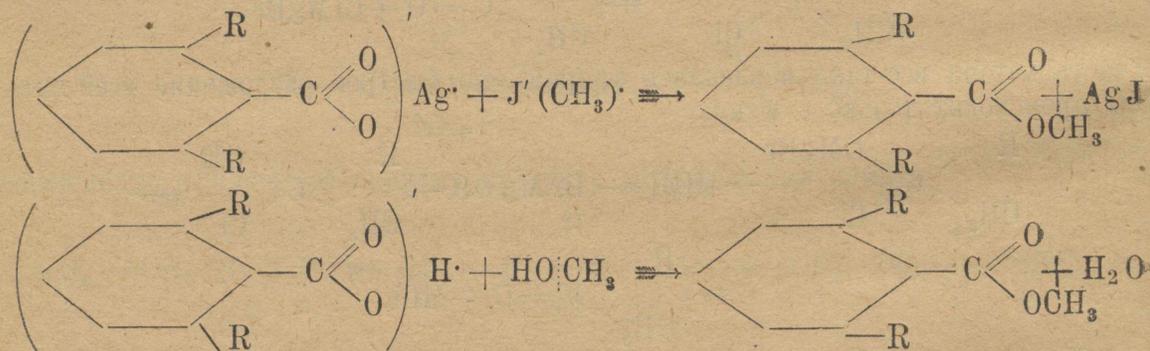


реакции эфиров, напр.:



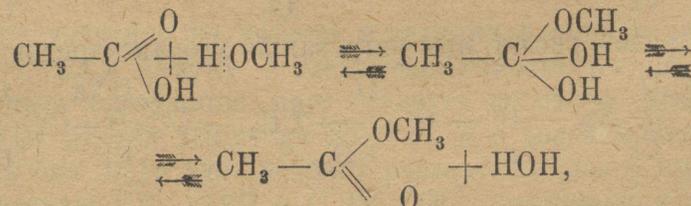
Даже сами кислоты расщепляются иногда как будто не по типу кислот (т. е. на водород и отрицательный кислотный ион), а взаимодействуют по типу кетонов. Возьмем самую типичную, казалось бы, реакцию кислоты: этерификацию. Ее всегда представляют, как обыкновенное обменное разложение, совершенно подобное реакциям между минеральными солями (поэтому сложные эфиры называют даже¹⁾ «эфиры—соли»). Однако я укажу на один факт, трудно совместимый с таким пониманием.

Известно, что если в бензойной кислоте оба орто—водорода замещены какими-нибудь атомами или радикалами (метилом, нитрогруппой, галоидами²⁾ и т. д.), то карбоксил становится удивительно неподвижным³⁾. Такие кислоты почти или совсем не этерифицируются, напр., абсолютным метиловым спиртом в присутствии HCl. Если же взять готовый эфир, то он так же трудно омыляется. Это объясняют пространственными заграждениями, т. е. тем, что заместители в орто—положениях загораживают карбоксил, мешают к нему подойти молекулам различных реагентов. Все это хорошо, но те же пространственные заграждения почему-то оказываются недействительными, если мы будем готовить эфир не прямо из кислоты со спиртом, а из серебряной соли с иодистым метилом. При общепринятом понимании эти две реакции совершенно аналогичны:



и непонятно, почему одной из них пространственные заграждения мешают, другая же к ним нечувствительна.

При моем понимании, действие иодистого метила на соль остается ионной реакцией, взаимодействие же кислоты со спиртом надо представить так:

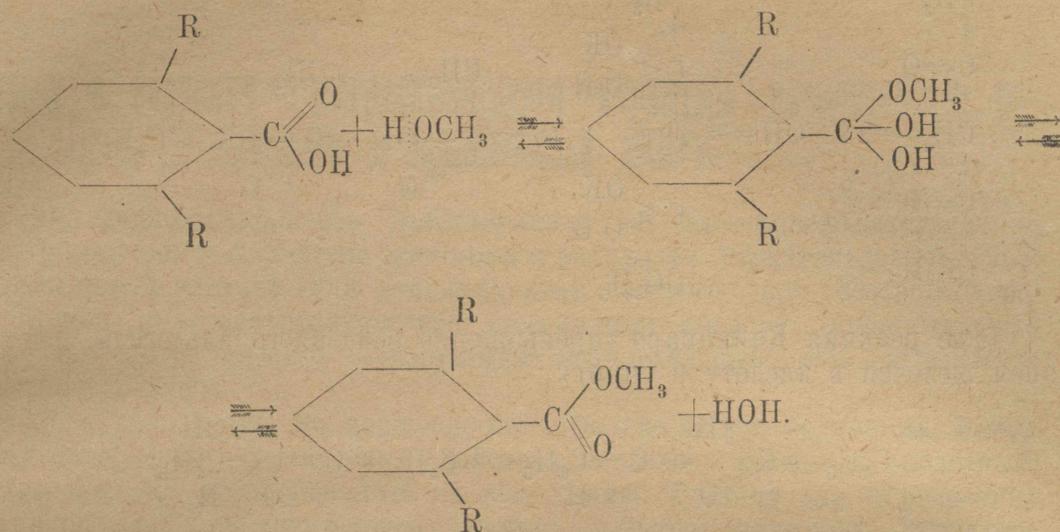


¹⁾ Я. И. Михайленко «Соединения углерода».

²⁾ Кроме, кажется, фтора.

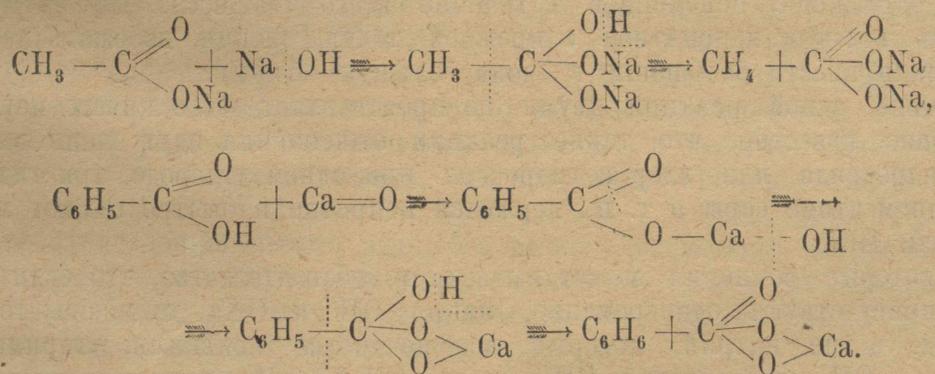
³⁾ Работы В. Мейера.

а с замещенными бензольными кислотами.

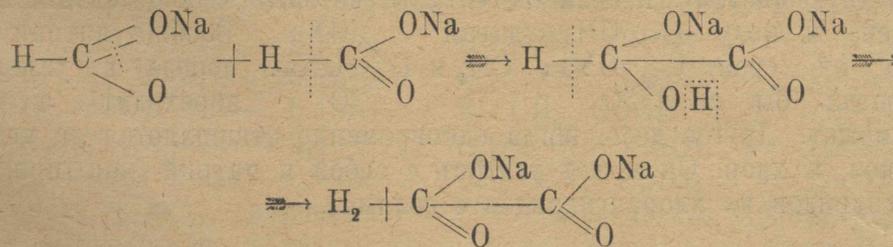


Здесь все понятно. Реакции идут по разным типам; при втором — карбоксил, и при этирификации и при омылении, должен промежуточно превратиться в громоздкую группу $\begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ и такому его разбуханию, конечно, могут мешать соседние части молекулы.

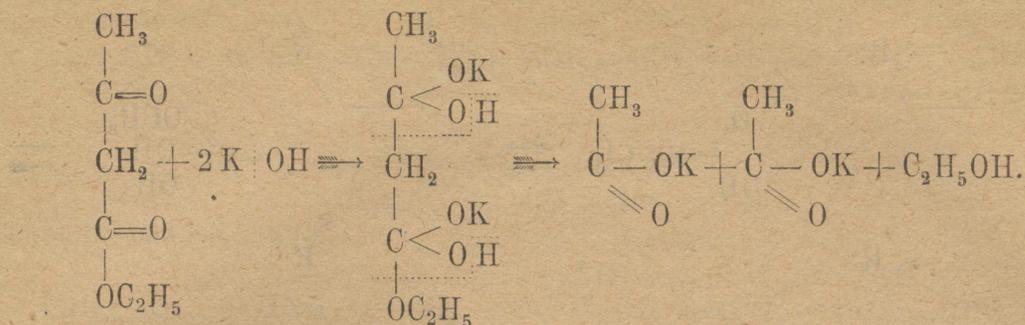
С выдвинутой здесь точки зрения становятся понятными многие реакции, для которых прежде не давалось никаких объяснений. Приведу следующие примеры: получение углеводородов из кислот при нагревании со щелочами или известью:



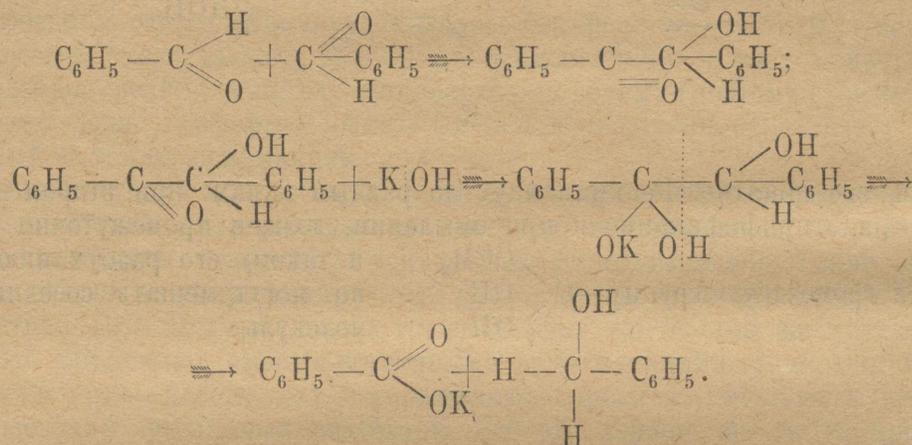
Превращение муравьиной кислоты в щавелевую:



Кислотное расщепление ацетоуксусного эфира:



Даже реакция Каниццаро (превращение бензойного альдегида под влиянием щелочей в кислоту и спирт):



Итак, очень многие реакции органических и неорганических соединений находят себе гладкое объяснение, если принять, что в первую очередь рвется двойная связь и происходит присоединение. Правда, в большинстве случаев тотчас же следует новое отщепление с образованием опять такой же двойной связи т. е. конечный результат получается такой же, как если бы двойная связь оставалась неизменной в течение всего процесса. Но зато удастся уяснить кое-что непонятное с прежней точки зрения, избежать некоторых натяжек и внести обобщение в очень большую область.

Замена одной реакции двумя не представляет здесь ничего неудобного. Все-равно известно, что такие реакции отщепления идут очень легко, что два гидроксила или хлор и гидроксил при одном углероде, три гидроксила при одном атоме серы и т. п., держатся непрочно и быстро отдают молекулу H_2O или HCl .

Некоторые сомнения может вызвать то обстоятельство, что если в молекуле присутствуют одновременно, напр., OH и ONa , то почему-то уходит водород, а не натрий, который вообще более подвижен; например, при $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{ONa} \end{array}$ отщепляется CH_4 , а не CH_3Na . Но отщепляющиеся части ONa притягивать друг друга, должны образовать все-таки сравнительно прочную систему, и если бы CH_3Na (который вообще едва может быть приготовлен) и полу- давая ONa вообще натрий откисчился, то он сразу $\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{ONa} \end{array}$, CH_4 и $\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{OH} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ прореагировал бы с переходит, а водород перейти может. Другое дело, когда одновременно отщепляется не углеводородный радикал, а хлор. Он может утянуть с собой и натрий (как при образовании ангидридов из хлорангидридов с солями).