

Типы разрыва связей в молекулах органических соединений.

I

В современной органической химии наряду с изучением природных органических веществ и синтезом новых соединений значительное место занимает изучение процессов. Появляется все больше работ, касающихся механизма реакций и влияния на направление и скорость той или иной реакции различных атомов или атомных групп, входящих в состав реагирующих молекул.

Очень интересует химиков вопрос о прочности связи углеводородных и других органических радикалов с кислородом, азотом, галлоидами и т. д. Наиболее полно материал по этому вопросу собран в статье М. Тиффено и А. Орехова. „О реактивности молекул и прочности связей в молекулах“¹⁾.

Авторы указанного обзора различают следующие понятия:

а) Прочность связи (*solidité des liaisons, force d'attache*) данного радикала с тем атомом, от которого он непосредственно отрывается при изучаемой реакции.

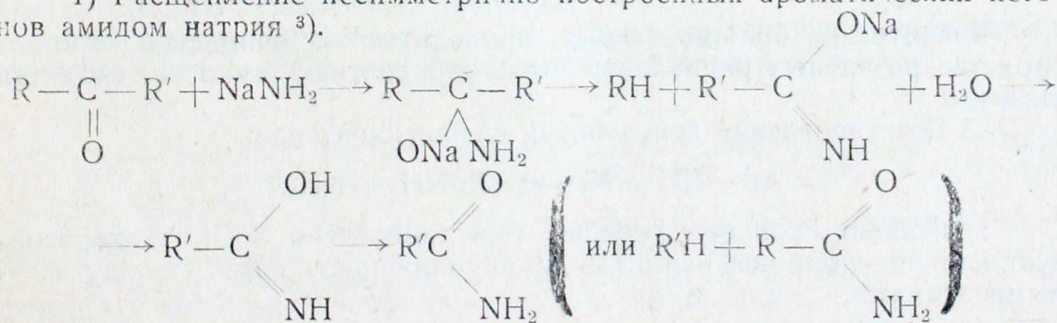
б) Емкость сродства (*capacité affinitaire*).

Основываясь главным образом на воззрениях Вернера²⁾, принимают, что каждый атом обладает определенной „суммой сродства“, и чем большую долю сродства он тратит на связь с каким нибудь другим атомом, тем меньше идет на остальные связи первого атома. Так, в молекуле гексафенилэтана связь между двумя центральными углеродами ослаблена и легко рвется, благодаря большой емкости сродства фенильных групп. Каждый фенил насыщает больше трети сродства этанового углерода и на долю средней связи молекулы почти ничего не остается. Таким образом, понятие „емкости сродства“ является выражением того влияния, которое данный атом или радикал оказывает на другие части молекулы. Для определения величины этой „емкости“ изучают реакции разрыва более удаленных связей.

а) Миграционная способность (*aptitude migratrice*), т. е. способность атома или радикала к перемещению в пределах той же молекулы.

Из методов определения собственно прочности связи Тиффено и Орехов приводят:

1) Расщепление несимметрично построенных ароматических кетон амидом натрия³⁾.



¹⁾ M. Tiffeneau et Orékhoff. Deuxième conseil de chimie (Institut international de chimie Solvay) 1926 г. стр. 247—321.

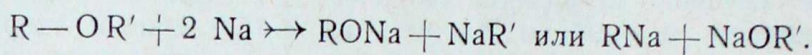
²⁾ A. Werner. Ber. 39, 1282 [1906].

³⁾ A. Schönberg. Lieb. Ann. 436, 205 [1924]; Ber. 56, 580 [1923]

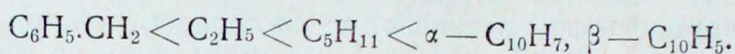
Для относительной прочности связи этим путем получены числа:

C_6H_5	1		$p-CH_3O.C_6H_4$	1,12—2,16
$p-ClC_6H_4$	0,18—0,51		$p-(CH_3)_2NC_6H_4$	1,23
$m-ClC_6H_4$	0,05—0,32		$C_6H_5)_3$	0,14
$p-BrC_6H_4$	0,18—0,65		$(C_6H_5)_2C(ONa)$	0,14
$m-BrC_6H_4$	0,08—0,38			

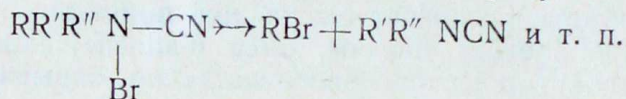
2) Разложение простых эфиров металлическим натрием (П. П. Шорыгин¹⁾):



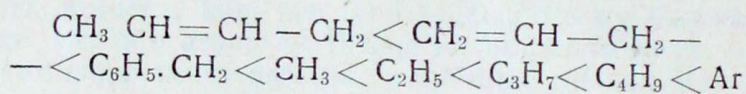
В порядке возрастающей прочности связи с кислородом радикалы располагаются так:



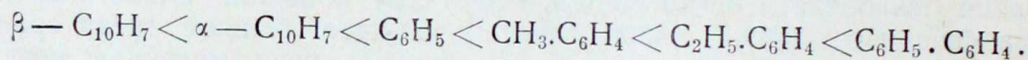
3) Действие бромциана на амины, арсины и сульфиды, точнее—нагревание получающихся с $BrCN$ продуктов присоединения²⁾:



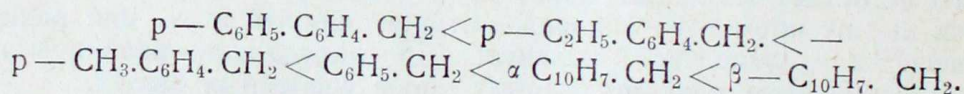
Для прочности связи углеводородных радикалов с азотом получили ряды:



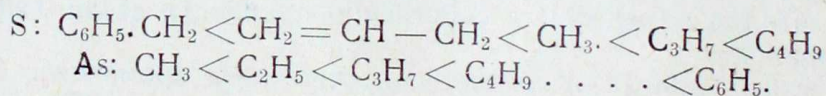
Ароматические радикалы разместились так:



Радикалы бензильного типа:

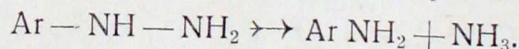


Почти тождественные ряды дает изучение сернистых и мышьяковистых соединений:



Значительно больше данных приводится по вопросу о емкости средства различных радикалов. Для определения емкости средства указаны:

1) Восстановление замещенных фенилгидразинов:³⁾



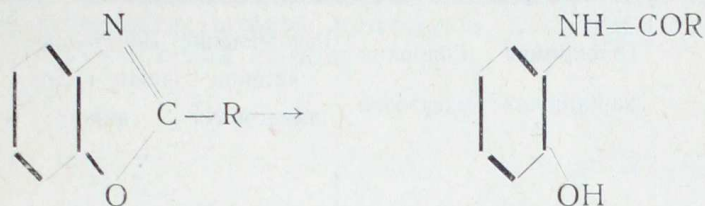
Изменение скорости реакции (восстановитель $SnCl_2$) характеризует влияние природы радикала Ar на прочность связи между азотными атомами.

¹⁾ Ber. 57, 1627 [1924].

²⁾ J. v. Braun, Moldaenke. Ber. 56, 2165 [1923]; v. Braun, Engel. Libe. Ann. 436, 299 [1924]; Steinkopf. Ber. 55, 2597 [1922].

³⁾ H. Franzen. J. pr. Ch. 2-я серия, 97, 61, 446 [1918].

2) Гидролиз замещенных бензоксазолов ¹⁾:



3) Гидролиз замещенных хлористых бензилов ²⁾.

Измерялась скорость действия этилата натрия:

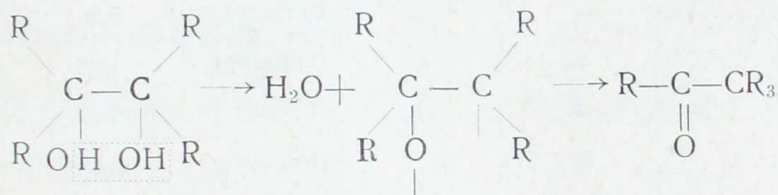


4) Диссоциация гексаарилэтанов ³⁾:

$\text{Ar}_3\text{C}-\text{CAr}_3 \rightarrow 2 \text{Ar}_3\text{C}$. Изучается изменение констант диссоциации под влиянием заместителей в бензольных кольцах.

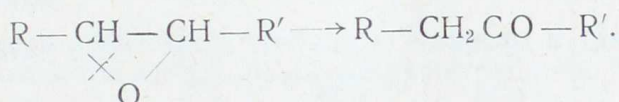
5) Галохромия триарилкарбинолов ⁴⁾. Окрашенные растворы этих соединений в концентрированной серной кислоте обесцвечиваются при разбавлении спиртом. По количеству спирта, которое необходимо прибавить для полного обесцвечивания раствора, определяют основность карбинола, а по ней судят о емкости средства входящих в состав молекулы радикалов.

6) Дегидратация пинаконов ⁵⁾:



Гидроксил уходит от углеродного атома, который связан с радикалами, обладающими большей емкостью средства.

7) Изомеризация замещенных окисей ⁶⁾:



Здесь также по месту преобладающего разрыва связи узнают радикал с большей емкостью средства,

Тиффено и Орехов приводят следующую таблицу относительных величин емкости средства, определенных разными методами:

¹⁾ Skraup, Lieb. Ann. **419**, 1—92 [1919]; Skraup, Moser. Ber. **55**, 1080 [1922].
²⁾ H. Franzen. J. pr. Ch. 2-я серия, **97**, 61 [1918]; v. Braun., Engel. Lieb. Ann. **436**, 319 [1924].

³⁾ Монографии: Schmidlin, Das Triphenylmethyl, Encke, Stuttgart [1914]; P. Walden, Chemie der freien Radikale, Hirzel, Leipzig [1924].

⁴⁾ Baeyer, Villiger. Ber. **35**, 3013 [1902]. H. Kanffmann. Ber. **46**, 3788 [1913]; **22**, 1422 [1919]; Skraup, Freundlich. Ber. **55**, 1073 [1922]; Lieb. Ann. **431**, 243 [1927].

⁵⁾ Tiffeneau. C. r. **143**, 687 [1906]; **144**, 1354; **150**, 1181; Ann. Ch. Phys. 8-я серия, **10**, 330, —337; Rev. gen. Sciences pures et appl. **18**, 589 [1907]; Neuberg h. Ber. **55**, 1960 [1922].

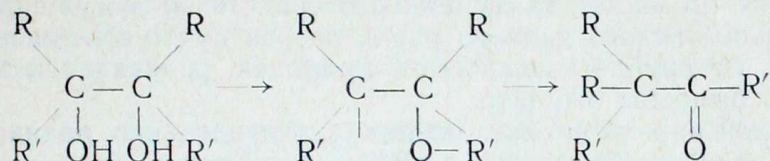
⁶⁾ Tiffeneau, Orèkhoff, loc. cit. стр. 297.

ТАБЛИЦА 1.

Радикалы	Галохромия карбинолов	Гидролиз оксазолов	Расщепление кетонов амидом Na	Восстановление гидразинов	Гидролиз хлористых бензилов
C_6H_5	1	1	1	1	1
$o-CH_3O.C_6H_4$	1,97	—	—	—	—
$m-CH_3O.C_6H_4$	1,2	—	—	—	—
$p-CH_3O.C_6H_4$	6,9	2,7	1,12—2,16	—	—
$o-CH_3.C_6H_4$	—	—	—	2,89	2,26
$m-CH_3.C_6H_4$	—	—	—	1,10	1,03
$p-CH_3.C_6H_4$	2,55	—	—	2,26	1,53
$p-C_2H_5.C_6H_4$	—	—	—	—	2,05
$o-Cl.C_6H_4$	—	—	—	1,21	—
$m-Cl.C_6H_4$	—	—	0,05—0,32	0,66	—
$p-Cl.C_6H_4$	—	—	0,18—0,51	1,05	—
$o-Br.C_6H_4$	—	—	—	0,89	—
$m-Br.C_6H_4$	—	—	0,08—0,38	0,68	—
$p-Br.C_6H_4$	—	—	0,18—0,65	0,94	—
$o-J.C_6H_4$	—	—	—	2,73	—
$m-J.C_6H_4$	—	—	—	0,73	—
$p-J.C_6H_4$	—	—	—	2,73	—
$m-NO_2.C_6H_4$	0,56	0,36	—	—	—
$p-NO_2.C_6H_4$	17,74	23,4	—	—	—
$p-C_6H_5.C_6H_4$	3,19	—	0,95—1,12	—	10,29
$C_{10}H_7$	8,8	8,1	—	—	—
$C_{10}H_7$	—	3,44	1,3—2,5	—	—
$p-C_6H_4.COON$	1,08	—	—	0,42	—
C_6H_5S	—	—	0,4	—	—

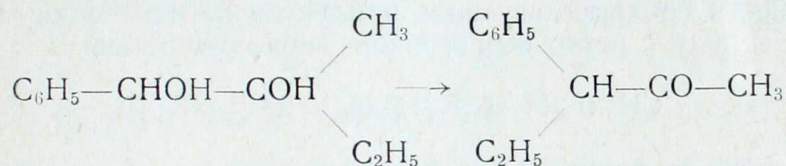
Из приведенных чисел видно, что емкость средства, действительно, есть довольно определенная величина, характерная для данного радикала. Отношения лишь сравнительно немного колеблются в зависимости от примененного метода.

Для определения миграционной способности в разбираемой статье указана реакция дегидратации пинаконов ¹⁾, которая здесь проводится большей частью в такой форме;

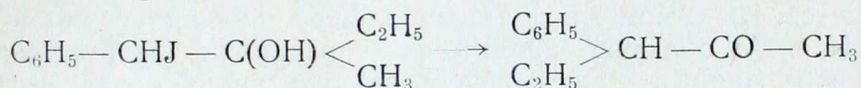


Обе половины молекулы одинаковы и одинаково легко отдают гидроксил, но после отщепления воды переходит на другое место по преимуществу или R, или R'.

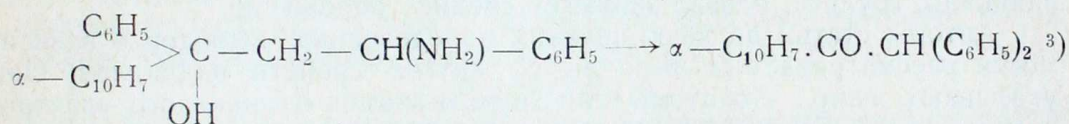
К тому же сводятся семипинаколинная перегруппировка, напр. ²⁾



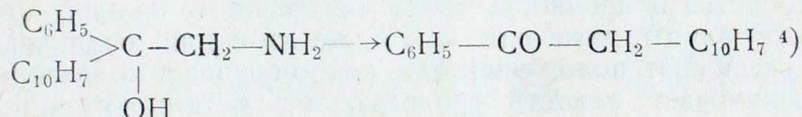
гидролиз некоторых иодгидринов ³⁾:



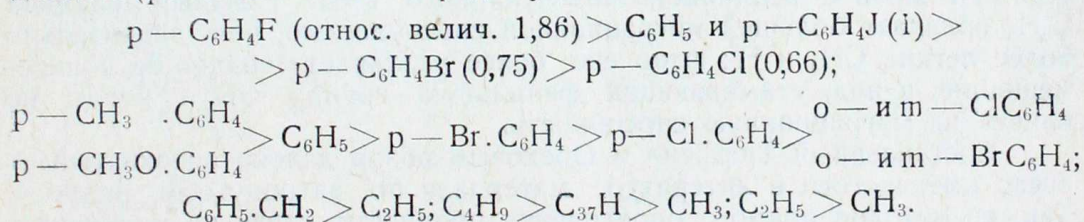
дезаминирование алкоколей, как



или



Изучение всех этих перегруппировок привело к таким рядам радикалов (расположенных в порядке убывания миграционной способности):



При сравнении α -нафтила с фенилом получились противоречивые результаты.

Подводя итог всему собранному в статье материалу, Тиффено и Орехов не выводят никакого общего теоретического заключения. Для

¹⁾ Montagne, Koopal. Rec. tr. ch. **26**, 253, 273; **29**, 150 [1910]; Koopal. Rec. tr. ch. **34**, 115; Thörner; Zincke. Ber. **11**, 1988; Tiffeneau. Ann. ch. phys. 8-я серия, **10**, 360.

²⁾ Tiffeneau, Lévy. Bl. soc. ch. 4-я серия, **33**, 759; Lévy, Bl. soc. ch. **33**, 1655.

³⁾ Mc. Kenzie, R. Roger. Journ. Chem. Soc. **125**, 845.

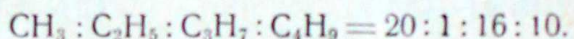
⁴⁾ Luce. C. r. **180**, 145.

каждого отдельного свойства (прочность связи, емкость сродства и миграционная способность) получают при различных методах определения довольно хорошо совпадающие ряды и относительные числа. Но значения прочности связи, емкости сродства и миграционной способности для каждого данного радикала как будто совершенно не зависят друг от друга и меняются с природой радикала часто не так, как можно было бы ожидать.

Так, для первых четырех членов ряда предельных радикалов определение прочности связи их с азотом по Брауну (действие бромистого циана на третичные амины) дает:



а для емкости сродства изучение продуктов дегидратации пинаконов приводят к ряду с резко выраженной периодичностью:



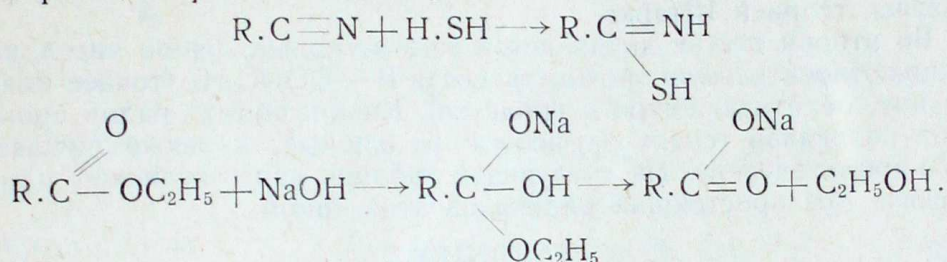
Способность радикалов к перемещению как будто должна меняться обратно прочности их связей с тем атомом, от которого они отрываются. На самом же деле наибольшей прочностью связи, например, с N, S, As обладают ароматические радикалы, значительно слабее прицеплены жирные и еще слабее—радикалы типа бензила; но при пинакольной перегруппировке фенил перескакивает легко, предельные радикалы труднее, бензил занимает среднее положение.

Авторы статьи не дают никаких определенных выводов о зависимости рассматриваемых величин от других свойств радикалов. Они указывают, напр., что атомы или группы атомов одинакового электрохимического характера могут оказывать противоположное влияние на емкость сродства и прочность связи бензольного кольца; противоположно может влиять даже один и тот же атом или радикал, если он занимает различные положения. Так, нитро-группа в положении пара—сильно увеличивает емкость сродства, а в мета-положении заметно уменьшает; хлор и иод в орто и пара-положениях также увеличивают, в мета-положении уменьшают, а бром всегда понижает емкость сродства. То же и с величиной молекулярного веса. Тяжелый радикал C_6H_5 обладает большей миграционной способностью, чем значительно более легкие CH_3 и H; фтор еще более усиливает тенденцию к перемещению, а иод, утяжеляющий фенильную группу почти втрое, не влияет на миграционную способность.

Составленный Тиффено и Ореховым обзор далеко не охватывает всего имеющегося в литературе материала по затронутому вопросу. Так, из методов прямого определения прочности связи не упомянуты, напр., различные реакции отщепления и обмена галоидов и расщепления простых и сложных эфиров галоидоводородными кислотами. Для оценки емкости сродства радикалов чрезвычайно важными надо считать определение констант электролитической диссоциации кислот и аминов, гидролиз эфиров и т. д. Впрочем, здесь всего практически и нельзя было привести, так как эта область слишком велика: ход всех реакций зависит от природы радикалов, входящих в состав молекулы.

Из более новых работ, имеющих общий характер или дающих много опытных данных, упомянем прежде всего статьи К. Киндлера ¹⁾ — „Прочность связи органических радикалов и реакционная способность“: 1) „Присоединение сероводорода к нитрилам и омыление сложных эфиров“; II) „Омыление сложных эфиров, присоединение сероводорода к нитрилам и превращение хлористых алкилов в простые эфиры“.

В первой статье автор приводит ряд чисел, характеризующих прочность связи различных ароматических радикалов с углеродами нитрильной и карбэтоксильной групп, вычисленных из констант скорости реакций присоединения H_2S к RCN и гидролиза $R.COOC_2H_5$:



В обоих случаях непосредственно разрывается тройная связь $C \equiv N$ или двойная связь $C = O$, и таким образом прочность связи $R - C$ определяется только косвенно. Поэтому данные методы скорее имеют отношение к вопросу емкости средства.

В составленной Киндлером таблице даются для сравнения еще взятые из литературы числа, полученные другими методами (диссоциация гексаарилэтанов, гидролиз оксазолов, галохромия карбинолов).

ТАБЛИЦА 2.

Радикал R	Прочность связи, вычисленная из		Приведенные в литературе значения прочности связи радикалов с атомом углерода, отнесенные к $C_6H_5=100$
	гидролиза $R.COOC_2H_5$	Присоединения H_2S к RCN	
p-O ₂ N.C ₆ H ₄	0,96	—	—
m-O ₂ N.C ₆ H ₄	1,61	—	очень мало
p-J.C ₆ H ₄	19,7; 21,0	19,3	—
m-J.C ₆ H ₄	13,3	—	—
p-Br.C ₆ H ₄	20,3	22,1	18—65
m-Br.C ₆ H ₄	12,4	12,0	8—38
p-Cl C ₆ H ₄	23,1	20,3	18—51
m-Cl C ₆ H ₄	13,5	—	5—32
C ₆ H ₅	100	100	100
p-CH ₃ .C ₆ H ₄	214	193	162 - 172; 255
m-CH ₃ .C ₆ H ₄	142	—	—
p-CH ₃ O.C ₆ H ₄	467	240	112—216; 699
p-NH ₂ .C ₆ H ₄	4300	—	—
m-NH ₂ .C ₆ H ₄	237	—	—

¹⁾ K, Kindler. Lieb. Ann. 450, 1—20 [1926]; 452, 90—12 [19027].

Числа разных столбцов указывают во всяком случае на совпадение порядка величины емкости сродства.

Аналогичную зависимость от природы радикала R Киндлер находит при реакциях восстановления карбоновых кислот, их эфиров и амидов.

В результате автор приходит к выводу, несколько противоречащему тому, что мы видим у Тиффено и Орехова. По его мнению, на прочность связи арилов с C=O или C=N решающее влияние оказывает электрохимический характер заместителей в бензольном кольце; положительные атомы и группы (NH₂, CH₃) увеличивают ее, отрицательные (NO₂, Cl, Br, J) уменьшают. Киндлер дает объяснение этому, пользуясь теорией Штарка.

Во второй статье добавляется еще несколько рядов чисел, выражающих относительную прочность связи R—COOC₂H₅ (точнее опять— величину, обратную емкости сродства). Кроме новых рядов ароматических радикалов теперь изучаются и жирные, а также смешанные жирно-ароматические. На следующей таблице даны величины прочности связи для простейших радикалов этих типов.

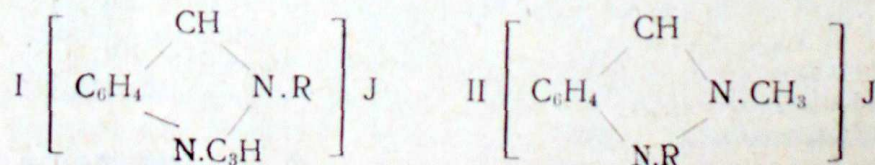
ТАБЛИЦА 3.

РАДИКАЛ	Прочность связи R (при CH ₃ = 100) с группами			
	COOC ₂ H ₅	CN	Br ¹⁾	J ¹⁾
CH ₃	100	— ²⁾	100	100
CH ₃ .CH ₂	213	213	2466	1267
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂	364	256	7990	3613
C ₆ H ₅ .CH ₂	76	—	—	—
C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂	140	—	—	—
C ₆ H ₅ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂	342	—	—	—

Проводится также сравнение прочности связи R с COOC₂H₅ с константами электролитической диссоциации RCOOH и ROH.—Наблюдается полный параллелизм.

Вопросу о прочности связи углеводородных и других радикалов с азотом посвящено несколько работ К. Ауверса с сотрудниками. Подробно изучено термическое расщепление индазоловых солей³⁾.

Брались соединения типов:



¹⁾ За прочность связи R с галоидом взята величина, обратная константе скорости реакции $\text{Rx} + \text{Na OC}_2\text{H}_5$.

²⁾ Скорость реакции $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{S}$ слишком велика. Поэтому $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ сравнены только между собой.

³⁾ К. v. Auwers, H. Düsterdick, H. Kleiner. Ber. **61**, 100 [1928].

При нагревании галоид уходит вместе с радикалом R или CH_3 . Легкость отщепления того и другого зависит как от природы R, так и от его положения в молекуле. Опыт показывает, что радикал прочнее держится у азота, стоящего рядом с бензольным кольцом.

В таблице 4-й налево приведены числа, указывающие, сколько процентов индазолиевых солей схемы I перешло при нагревании в 2-алкил-индазол; направо—сколько процентов 1-алкил-2-метил-индазолиевой соли схемы II перешло в 1-алкилиндазол.

ТАБЛИЦА 4.

R	%	R	%
CH_3	8	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$	100
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	30	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	100
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$	34	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	100
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	37	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	100
$\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2$	43	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2$	100
$(\text{CH}_3) \text{CH}$	52	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	100
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	54	p-Cl $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$	93
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	55	CH_3	92
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	57	$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$	83
$\text{CH}_2 : \text{CH}$	0	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$	77
$\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$	0	p- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$	75
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}_2$	0	o-Cl $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$	71
p- $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$	0	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2$	33 (?)
o-Cl $\cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2$	0		
p-Cl $\cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_1$	0		

Из результатов особенно надо отметить установление факта чрезвычайной непрочности связи винила. Интересно также то, что вторичный $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ лишь очень немного отличается от нормального пропила. В остальном полученные данные соответствуют обычному представлению об исследованных авторами радикалах.

В следующих работах затронуты бензимидазолы ¹⁾ тетрагидроиндазолы, пиразолы, имидазолы ²⁾. Здесь авторами приведены только качественные сведения о направлении реакций, так как количественные определения были очень затруднительны.

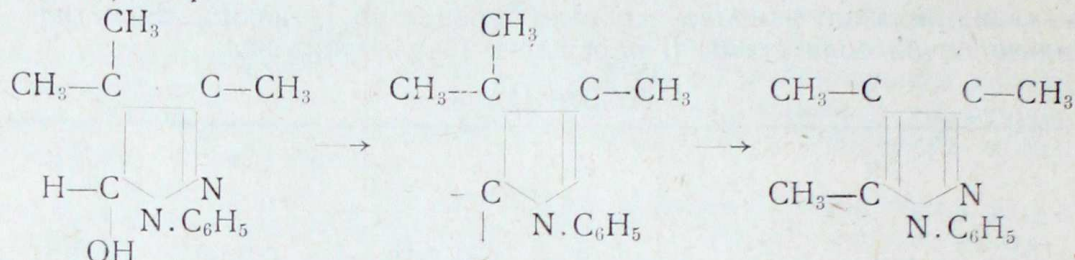
Расположение радикалов по прочности связи в большинстве случаев оказалось обычным ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{C}_3\text{H}_7 < \text{C}_4\text{H}_9$), но есть и исключения. При тетрагидроиндазолах наблюдалось более легкое отщепление C_3H_7 чем C_2H_5 . При некоторых радикалах происходил,

¹⁾ K. v. Auwers, W. Mauss. Ber. **61**, 2411 [1928].

²⁾ K. Auwers, J. Conrad, A. Ernecke. Lieb. Ann. **469**, 82. [1929].

кроме отщепления иодалкила, еще переход радикалов из одного положения в другое. Изучая такие процессы, приходится иметь дело сразу с прочностью связи, с миграционной способностью и, конечно, еще с относительной емкостью сродства.

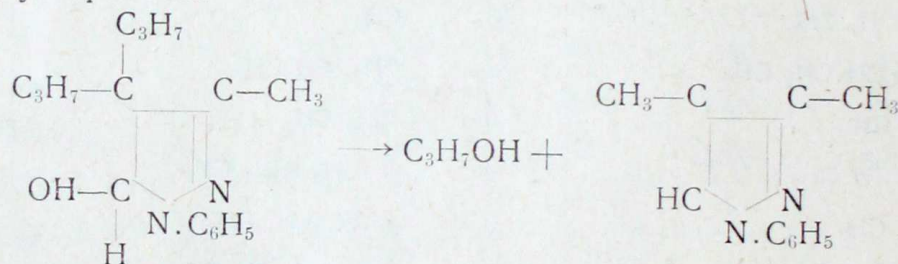
Таково действие серной кислоты на диалкилфенилоксипиразолины, ¹⁾ напр.:



Приблизительно измерялась скорость и изучались продукты реакции. Выяснилось, что $(\text{CH}_3)_2$ -дериват превращается в 50 мин.; $\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, в 2 мин.; $\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_5$ и $(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ —производные реагируют до конца моментально; $\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2$ —лишь в 70 мин.; $\text{CH}_3, \text{C}_3\text{H}_7$ и $(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ —очень быстро; C_2H_5 —только в $1\frac{1}{2}$ часа.

Что касается прочности связи, то оказалось, что CH_3 держится очень крепко; p — $\text{C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2$ отрываются легко; $\text{C}_2\text{H}_3\text{C}_3\text{H}_7, i$ — C_3H_7 занимают среднее положение.

В некоторых случаях отрывается не вода, а спирт. Например, при двух пропилах:

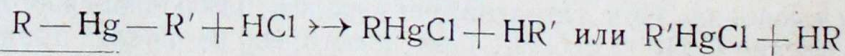


Так же идет реакция, если один из радикалов будет $\text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_3\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2$, а другой CH_3 . При этил-пропил-производном перемещается C_2H_5 , а C_3H_7 остается на месте.

Ауверс и Дюстердик ²⁾ определяли емкость сродства радикалов по расщеплению 2-алкилкумаранонов семикарбозидом. Получился ряд: $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_3\text{H}_7$ т. е. алкилы расположились по новому.

Из перечисленных фактов Ауверс делает вывод, что между прочностью связи (*Haftfestigkeit*), способностью к передвижению (*Wandlungsfähigkeit*) и емкостью сродства (*Valenzbeanspruchung*) нельзя указать какой-нибудь определенной зависимости. Нельзя также дать имеющего абсолютное значение ряда прочности связи радикалов.

Последнее положение подтверждается результатами измерения прочности связи углеводородных радикалов с металлом в ртутных органических соединениях. ³⁾ Определялись продукты неполного разложения этих соединений действием HCl :



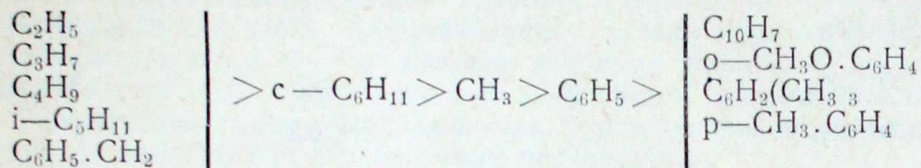
¹⁾ K. v. Auwers, A. Ferseh Lieb. Ann. 462, 104 (1928).

²⁾ K. v. Auwers, H. Düsterdick, J. pr. Ch. [2], 118, 53—66.

³⁾ M. S. Karesch, R. Marker. Chem. Zbi. 1927, I, 1153.

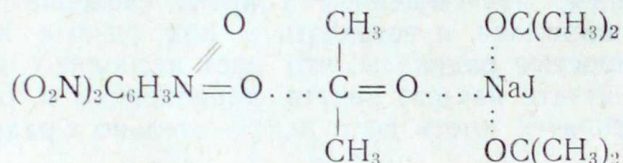
Опыты привели к такому расположению радикалов, которое совершенно противоречит обычному представлению об их свойствах.

Ряд получился приблизительно следующий (в порядке убывающей прочности связи с Hg):



Упомянем еще об одном видоизменении способа галохромии, которое позволит, повидимому, судить о емкости средства не только ароматических, но и самых разнообразных других радикалов.

Многие непредельные соединения дают с полинитросоединениями бензольного ряда (хороши нитродериваты с тремя NO₂) и некоторыми солями (лучше всего оказались иодистые соли щелочных металлов) окрашенные комплексы¹⁾. Напр., из ацетона с тринитробензолом и NaJ образуется вещество предполагаемого строения:



Эти непрочные тройные соединения при прибавлении спирта обесцвечиваются и, определяя концентрацию (практически определяя количество прибавленного до обесцвечивания спирта), можно сравнивать способность к комплексообразованию как различных непредельных соединений между собой, так и остальных компонентов системы.

Приведем таблицы опытов с CH₃·C₆H₂(NO₂)₃ и NaJ, и с C₆H₃(NO₂)₃ и KaJ.

ТАБЛИЦА 5.

Исследуемые непредельные соединения	Число прибавленных куб. см. спирта	Относительная прочность комплекса
CH ₃ ·CO·CH ₃	1,05	5,8
CH ₃ ·CO·C ₂ H ₅	0,7	3,9
CH ₃ ·CO·C ₆ H ₅	0,25	1,4
CH ₃ ·CO·CH ₂ ·COOC ₂ H ₅	0,35	2
CH ₃ ·CH ₂ ·CH=O	0,3	1,7
CH ₃ ·COOCH ₃	0,18	1
HCOOC ₂ H ₅	0,22	1,2
Пиридин	4,2	23
Хинолин	1,65(?)	9 ?

¹⁾ Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова—Шульц и Е. А. Зонова, Ж. Р. Х. О. 59, 333—345 (1927).

ТАБЛИЦА 6.

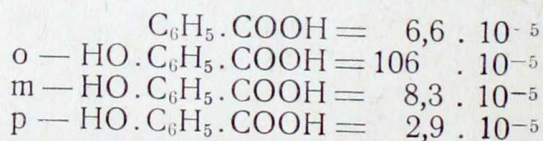
Исследуемые непредельные соединения	Число прибавлен-ных куб. см. спирта	Относительная прочность ком-плекса
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	1,15	3,8
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	0,9	3,0
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOCH}_3$	0,3	1
$\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$	0,75 ?	2,5 ?
$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \equiv \text{N}$	0,8	2,7
Пиридин	4,2	14

Комплекс при опыте всегда берется в растворе избытка непредельного соединения, которое, следовательно, должно быть жидким. Поэтому метод не подходит для слишком сложных радикалов. Но мы можем зато брать самые различные классы органических веществ: кетоны, альдегиды, ненасыщенные спирты, сложные эфиры, нитрилы, амины типа пиридина, и вставлять в них разные жирные и другие достаточно простые радикалы, что даст несколько отдельных рядов. Этот способ кстати как-раз явится дополнением к Байеровскому, так как там приходится иметь дело исключительно с радикалами большой сложности.

II.

Рассмотрим вопрос о прочности связи, емкости сродства и миграционной способности с электронно-теоретической стороны. При этом будем пользоваться только самыми схематическими представлениями о строении атомов, не входя в детали движения электронов.

Понятие „емкость сродства“ выражает влияние какого-нибудь атома или группы атомов на части молекулы, не связанные непосредственно с данным атомом или радикалом. Уже давно было замечено, что это влияние зависит не только от природы радикала, но и от его положения в молекуле. Как показывает таблица, приведенная в статье Тиффено и Орехова (таблица I), иногда один и тот же атом или группа атомов оказывает даже противоположное влияние, будучи прицеплен, например, к различным звеньям какого-нибудь бензольного деривата. Очень яркий пример мы находим при сравнении констант диссоциации бензойной и трех оксibenзойных кислот¹⁾:

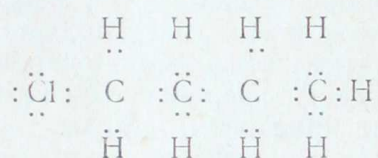


Гидроксил в орто-положении к карбоксильной группе очень усиливает кислотные свойства молекулы, в мета-положении тоже усиливает, но значительно меньше и, наконец, в пара-положении вдвое уменьшает константу.

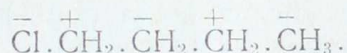
¹⁾ Landolt—Börnstein. Phys.—chem. Tabellen, V. Aufl. [1923], 1138, 1125, 1145

С точки зрения электронной теории влияние заместителя, стоящего при одном из звеньев любой цепи, должно быть двоякого рода. Если мы введем, например, вместо водорода к какомунибудь звену углеродной цепи атом с большим действующим зарядом ядра, то он сильнее притягивает окружающие электроны, больше их нейтрализует; этим освобождается часть положительного заряда ядра связанного с этим атомом углерода, в свою очередь это ядро начинает полнее нейтрализовать соседние электроны и т. д. В общем положительные заряды всех атомных ядер молекулы как будто возрастают. По мере удаления от заместителя его действие ослабевает.

Тот же заместитель влияет еще иначе. Электроны или электронные орбиты вокруг каждого ядра стремятся расположиться по возможности симметрично. Если пара электронов притянулась к большему положительному заряду и, следовательно, отодвинулась от ядра углерода, к которому стал заместитель, то это заставляет и остальные электроны данного углеродного атома стать дальше от его ядра и ближе к ядрам других связанных с ним атомов. У следующего звена цепи электроны сдвигаются ближе к ядру. В результате получается попеременно расширение и сжатие электронных оболочек:



Некоторые углеродные атомы (ядра которых ближе притянули электроны) стали как будто более электроотрицательными, другие сделались электроположительными. Схематически можно выразить это влияние (чередующаяся полярность)¹⁾ так:



Понятно, что периодическое действие заместителя на электронные оболочки также постепенно убывает с расстоянием.

Приведенные соображения дают понятию „емкость сродства“ рациональное обоснование и позволяют объяснить многие странные на первый взгляд факты. Однако, в некоторых вопросах, касающихся влияния атомов и групп, отдаленных от связи, которая разрывается при изучаемой реакции, разобраться и теперь довольно трудно. Такие факты, как, например, ослабление кислотных свойств бензойной кислоты под влиянием гидроксильной группы в пара-положении, требуют еще дополнительных гипотез.

Поэтому мы в настоящей статье займемся разбором только понятий прочности связи и миграционной способности, притом лишь в применении к более простым радикалам.

Из этих двух понятий второе нельзя считать самостоятельным, так как для перехода радикала с одного места в молекуле на другое необходим предварительно разрыв связи с тем атомом, с которым дан-

¹⁾ Об этом см.:

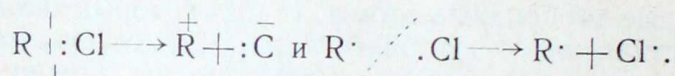
A. Lapworth. Journ. Chem. Soc. 121, 416—427 [1923].

W. O. Kermack, R. Robinson. Journ. Ch. Soc. 121, 427—440 [1923].

K. Hojendahl. Journ. Ch. Soc. 125, 1381 [1924].

ный радикал был непосредственно соединен. Тиффено и Орехов замечают, что здесь имеет значение не только прочность разрываемой связи, но и притяжение со стороны той части молекулы, куда радикал уходит. Однако, это различие по существу такого же порядка, как различие в действии разных реагентов. Почти во всех случаях легкость разрыва связи между двумя атомами зависит и от прочности этой связи, и от сродства одного или обоих атомов к действующему на данное вещество реагенту; находится ли этот реагент снаружи или внутри молекулы—принципиально безразлично. О чистом разрыве связи можно говорить разве только при некоторых процессах диссоциации, да и то без растворителя.

В органической химии чаще всего приходится иметь дело с реакциями, при которых разрываются связи углерода с углеродом или с атомами других, обыкновенно, металлоидных элементов. О механизме этого разрыва с электронной точки зрения одним из нас ¹⁾ было высказано—в применении к связи углерода с галоидом—следующее мнение: связь между С и каким нибудь галоидом, например, Cl осуществляется двумя электронами, находящимися между ядрами обоих атомов. Так как галоид имеет значительно больший эффективный заряд ядра (заряд, отчасти нейтрализованный электронами внутренних слоев атома), то электроны должны располагаться ближе к нему, и при разрыве связи С—Cl может произойти одно из двух: или оба электрона уйдут с ядром хлора, или они разойдутся по одному к обоим ядрам:



В первом случае получаются ионы, т. е. вещество распадается по типу галоидоводородных кислот, во втором—нейтральные атомы (распад по типу молекул свободных галоидов).

Как разорвется связь при каждой данной реакции,—зависит и от природы органического радикала, и от действующего на галоидное соединение реагента. Опыт показывает, что галоидные органические соединения, действительно, разделяются на две группы, и точно так же на две группы разделяются вещества, которые могут отнимать у этих соединений галоид ²⁾. Первичные галоидные соединения с одним атомом галоида быстрее реагируют с солями (чаще всего применяются NaJ и KJ) щелочных металлов и аминами. Соединения вторичные и третичные, а также полигалоидные вообще быстрее вступают во взаимодействие со щелочами и алкоголятами. Некоторые реагенты, как AgNO₃, занимают промежуточное положение. Указанная правильность хорошо видна, например, из следующей таблицы ³⁾, выражающей относительную активность некоторых галоидопроизводных этана и пропана.

¹⁾ Б. В. Тронов. Активность галоидов в органических соединениях в зависимости от электрохимического характера элемента, с которым связан галоид. Ж. Р. Х. О. 58, 1278—1301 (1926).

²⁾ То же отмечает П. И. Петренко—Критченко.

И. И. Молодых. Труды 4-го Менд с'езда (рефераты), стр. 142 (1925).

³⁾ Составлено по данным работ:

Б. В. Тронов. Ж. Р. Х. О. 58 (1926), 1278—1301.

Б. В. Тронов и А. И. Гершевич. Ж. Р. Х. О. 59 (1927), 727—739.

ТАБЛИЦА 7.

Галоидные соединения	Относительная активность галоида по реакциям:					
	с пиридином	NaJ в ацетоне	AgNO ₃ в C ₂ H ₅ OH	KOH в C ₂ H ₅ OH	C ₄ ONa в C ₂ H ₅ OH	CH ₃ ONa в CH ₃ OH
CH ₃ .CH ₂ Br	1,1.10 ⁴	—	—	1	1	—
CH ₂ Br.CHBr ₂	6.10 ²	27	1	7,5	12,5	—
CH ₃ .CH ₂ CH ₂ Br	1,7.10 ³	—	—	—	—	5,1
CH ₃ .CHBr.CH ₃	4,5	—	—	—	—	1
CH ₃ .CHBr.CH ₂ Br	1	1	6,7	3,5	6,1	33
CH ₂ Br.CH ₂ .CH ₂ Br	5,3.10 ⁴	3,3.10 ²	23	1,9	3,7	12
CH ₂ Br.CHBr.CH ₂ Br	6,3	—	—	—	—	2,5.10 ³

Так как действующие на галоидные органические соединения реагенты могут вступать в реакцию и со свободными галоидами и с галоидоводородными кислотами, то очень трудно наперед сказать, когда происходит нейтральный распад и когда ионный. На основании старого представления об электрохимическом характере радикалов одним из нас ¹⁾ было высказано предположение, что первичные углемогалюидоводороды должны быть более способны к ионному распаду; такие электроположительные радикалы, как метил, должны легче отрываться в виде положительных ионов. Отсюда следовало, что у третичных галоидных соединений, напротив, легче должен происходить нейтральный разрыв связи.

Однако, применение современных электронных теорий приводит к другому заключению. В CH₃X и —CH₂X углерод, связанный с галоидом, имеет при себе три или два водородных атома, ядра которых сравнительно слабо притягивают электроны. Электроны связей углерода с водородом располагаются, следовательно, ближе к ядру углеродного атома; но так как наиболее устойчивы симметрично построенные системы электронов (или электронных орбит), то и электроны других связей, в том числе и связи с галоидом, должны несколько придвинуться к углероду. В результате последний делается как бы более электроотрицательным и при отщеплении галоида облегчается нейтральный распад молекулы. Поэтому, первичные углеводородные остатки, и особенно метил, являясь электроположительными по своему действию на более отдаленные части молекулы (входя в состав более сложной группы атомов, они уменьшают способность этой группы давать отрицательный ион и усиливают тенденцию к образованию положительного иона, т. е. ослабляют диссоциацию кислот и усиливают диссоциацию оснований),—оказываются в то же время сравнительно электроотрицательными, когда дело идет об отщеплении непосредственно данного радикала.

Обратную картину мы имеем у третичных углегалюидоводородов, особенно с третичным бутиловым радикалом. Водороды метильных

¹⁾ Б. В. Тронов, I. с.

групп делают углеродные атомы этих групп более электроотрицательными. В силу чередующейся полярности соседний углерод, т. е. углерод третичного звена должен стать электроположительным и в общем радикал должен легче отрываться в виде положительного иона.

Вывод получается как раз обратный первому предположению.

Экспериментальная проверка затрудняется тем обстоятельством, что резких границ между группами реагирующих соединений нет. Вероятнее всего, каждое галоидное соединение и каждое действующее на него вещество способны реагировать по обоим (а может быть и по всем трем возможным) типам, и в каждом данном случае только преобладает один из них. Кроме того, вовсе нельзя заранее сказать, что ионная и нейтральная активность должны в зависимости от строения вещества обязательно меняться прямо противоположно друг другу. Так галоидные соединения метила достаточно легко реагируют со всеми соединениями, способными отнимать галоид, а галоидбензолы и со щелочами, и с аминами, и с солями лишь трудно вступают во взаимодействие. Надо думать, что галоиды вообще очень прочно держатся у углеродов бензольного кольца и трудно отрываются, как в виде ионов, так и в виде нейтральных атомов.

Те же соображения могут быть применены и к разрыву связей при других реакциях.

Для более детального выяснения возникающих при этом вопросов было предпринято изучение процессов отщепления галоидов от молекул органических соединений на возможно более многочисленных и разнообразных примерах и прослежены также на довольно большом числе случаев некоторые реакции отщепления углеводородных и других органических радикалов от кислорода в простых и сложных эфирах.

При галоидных соединениях определялась скорость взаимодействия с пиридином и пиперидином без растворителя и с метилатом натрия в среде метилового спирта. Таблицы 8-я и 9-я содержат сводку данных ¹⁾, относящихся к моногалоидным дериватам некоторых простейших жирных, алициклических и ароматических углеводородов. По литературным материалам добавлены еще результаты измерений скорости реакции с иодистым калием в ацетоне ²⁾ и некоторые сведения из работы Конрада и Брюкнера ³⁾ о скорости реакции с алкоголями. За единицу везде принята активность соединений с нормальным пропиловым радикалом.

Опыты с галоидными дериватами бензола ставились при высоких температурах (до 250°) и приведены к сравнению с остальными данными с помощью температурного коэффициента, найденного для других соединений. Полученные числа имеют поэтому лишь приблизительный характер. Для иодбензола и пиридина дан еще результат (число внизу) опыта при обыкновенной температуре (продолжавшегося более 4 лет).

¹⁾ Б. В. Тронов и Л. Г. Болдырева. „Известия С. Т. И.“.

Б. В. Тронов и Е. А. Крюгер. Ж. Р. Х. О. **58**, 1270 (1926); **60**, 437 (1928).

Б. В. Тронов и А. И. Гершевич. Ж. Р. Х. О. **59**, 727 (1927); **60**, 171 (1928).

Б. В. Тронов и Л. В. Ладыгина. Работа печатается.

²⁾ J. V. Conant, R. E. Hussey. J. Am. Ch. Soc. **47**, 476—488 [1925].

J. V. Conant, W. R. Kirner, R. E. Hussey. J. Am. Ch. Soc. **47**, 488—501 [1925].

³⁾ M. Conrad, C. Brückner. Z. phys. Ch. **4**, 631—657 [1889].

ТАБЛИЦА 8.

Галлондные соединения	RCI + KJ	Активность по реакциям: RX + CH ₃ ONa			
		X=F	Cl	Br	J
CH ₃ X	—	—	—	31,0	16,31
CH ₃ .CH ₂ X	1,88	—	—	2,74	2,51
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ X	1	—	1	1	1
CH ₃ .CHX.CH ₃	0,015	—	0,08	0,19	0,49
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ X	0,97	—	0,95	1,24	0,90
CH ₃ .CHX.CH ₂ .CH ₂	0,021	—	—	0,17	—
(CH ₃)CH ₂ .CH ₂ X	—	—	0,072	0,31	0,74
(CH ₃) ₃ CX	0,017	—	12	3000	310
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ X	1,22	—	—	—	—
(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .CH ₂ CHX	0,63	0,44 ¹⁾	0,44	0,22	0,73
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CHX.CH ₂	0,047	—	—	—	—
(CH ₃) ₂ CX.CH ₂ .CH ₂	—	—	7,8	2,500	190
CH ₃ .(CH ₂) ₄ .CH ₂ X	1,18	—	—	—	—
CH ₃ (CH ₂) ₃ .CHX.CH ₃	0,073	—	—	—	—
S—C ₆ H ₁₃ X из маннита	—	—	—	0,5	2,7
(CH ₃) ₂ CX.CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	0,028	—	—	—	—
CH ₃ .(CH ₂) ₅ .CH ₂ X	1,16	—	—	—	—
CH ₃ (CH ₂) ₆ .CH ₃ X	1,28	—	—	—	—
CH ₃ (CH ₂) ₅ CHX.CHX.CH ₃	0,025	—	—	—	—
CH ₂ =CH.CH ₂ X	1,84	—	29	46	51
CH ₂ —CH ₂ —CHX	< 1.10 ⁻⁵	—	4,5	0,37	69
CH ₂ —CH ₂ —CH ₄	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ X	—	6,8.10 ⁻⁵	3,8.10 ⁻⁵	1,7.10 ⁻⁶	8,6.10 ⁻⁶
C ₆ H ₅ .CH ₂ X	2,22	—	180	140	—

Примечание к таблице № 8:

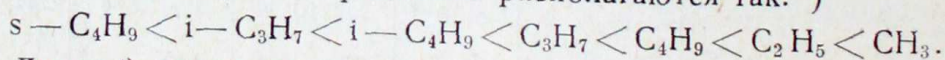
1) Для C₃H₇F измерений не было. Сравнены только i—C₅H₁₁F и C₆H₅F, и, чтобы привести к одинаковой единице, активность i—C₅H₁₁F принята за 0,44 отношение активностей i—C₅H₁₁Cl и C₃H₇Cl).

ТАБЛИЦА 9.

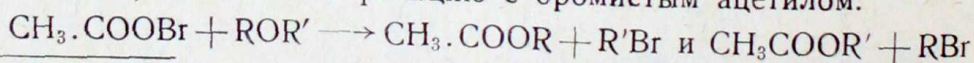
Галоидные соединения	Активность по пиридину			Активность по пиперидину			
	RCI	RBr	RJ	RF	RCI	RBr	RJ
CH ₃ X	—	150	78	—	—	—	—
CH ₃ .CH ₂ X	5,3	2,3	3,2	—	—	—	—
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ X	1	1	1	—	1	1	1
CH ₃ .CHX.CH ₃	∞0,01	0,044	0,11	—	0,024	0,015	—
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ X	0,55	0,77	0,38	—	0,91	0,51	0,45
CH ₃ .CHX.CH ₂ .CH ₃	—	0,05	—	—	—	0,0041	—
(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ X	0,07	0,19	0,094	—	0,41	0,033	0,10
(CH ₃) ₃ CX	∞0,06	0,014	0,15?	—	∞0,01	0,0008	0,026
(CH ₃) ₂ CH.CH ₂ .CH ₂ X	0,17	0,46	0,33	(0,13)	0,13	0,13	0,16
(CH ₃) ₂ CX.CH ₂ .CH ₃	—	—	—	—	0,013	0,0032	0,063
S—C ₆ H ₁₃ X из маннита	—	0,011	0,12	—	—	8.10 ⁻⁴	5,7.10 ⁻³
CH ₂ =CH.CH ₂ X	160	300	400	—	—	—	—
C—C ₆ H ₁₁ X	—	4.10 ⁻⁴	0,17	—	5.10 ⁻³	1,8.10 ⁻⁴	0,015
C ₆ H ₅ X	—	—	—	(4,7.10 ⁻⁶)	1,7.10 ⁻⁷	0,9.10 ⁻⁸	4.10 ⁻⁹
C ₆ H ₅ .CH ₂	410	210	—	—	—	—	(2.10 ⁻⁸)

По вопросу о прочности связи углеводородных радикалов с кислородом в литературе имеются, кроме уже упомянутых статей П. И. Шорыгина о действии натрия на простые эфиры, еще ряд работ, касающихся разложения простых и сложных эфиров галоидоводородными кислотами.

По простым эфирам большой материал собрали Сильва ¹⁾ и Липперт ²⁾. Они вывели некоторые правильности в отщеплении радикалов, но без установления количественных соотношений. Есть ряд работ о гидролизе простых эфиров и особенно ацеталей под влиянием кислот. По скорости расщепления производных простейших альдегидов и кетонов спиртовые радикалы располагаются так: ³⁾



Лиден ⁴⁾ использовал реакцию с бромистым ацетилом:



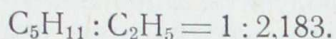
¹⁾ R. D. Silva. Ann. d. ch. et d. phys. [5], 7, 429; Ref. Ber. 8, 1352; 9, 952 [1878]

²⁾ W. Lippert. Lieb. Ann. 276, 148—199 [1893].

³⁾ A. Skrabal, J. Sawink. Zeitschr. phys. Ch. 122, 357 [1926].

⁴⁾ R. Lidén, Chem. Zbl. 1928 II, 2133.

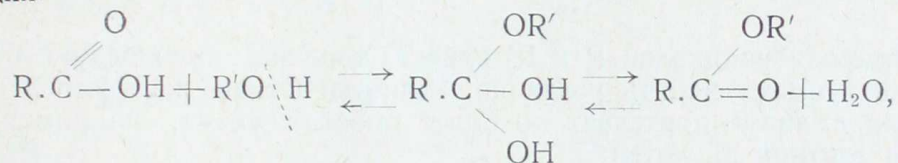
Изучались продукты реакции. Опыты ставились также со смесями эфиров, причем автор определял, какой эфир легче реагирует. При этилизоамиловом эфире была найдена относительная подвижность радикалов:



Для смесей эфиров определялась относительная молярная реактивность, значение которой зависит от всех четырех радикалов. Из общих выводов можно отметить то, что с повышением содержания углерода в алкилах жирно-ароматических эфиров активность этих эфиров падает.

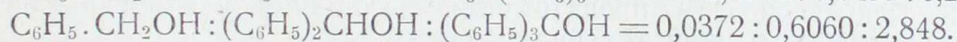
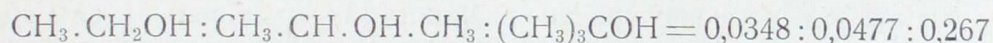
Заппер ¹⁾ исследовал разложение сложных эфиров некоторых органических кислот галоидоводородами. По вопросу о подвижности алкогольных радикалов он пришел к тому же заключению, что и авторы других аналогичных работ: легче других изученных радикалов отрывается бензил, дальше идут жирные радикалы, и совсем не оторвался фенил.

Многочисленные работы по этерификации и гидролизу сложных эфиров почти не дают представления о прочности связи углеводородных остатков с кислородом, так как механизм процесса здесь более сложен ²⁾. С карбоновыми кислотами почти исключительно идет реакция:



и зависимость скорости от природы спирта часто как раз обратна тому, что получается при галоидоводородах. Только галоидоводородные кислоты дают результаты, имеющие прямое отношение к вопросу о прочности связи углерода с кислородом. Используя указанный метод, П. И. Петренко-Критченко, В. Богатский и Н. Лубман ³⁾ нашли, что по скорости реакции с HCl третичные спирты стоят на первом месте, первичные на последнем.

Отношение констант:



Опыты с водными галоидоводородными кислотами ⁴⁾ также показали, что вторичные спирты реагируют быстрее первичных.

В нашей лаборатории была определена скорость разложения ряда простых и сложных эфиров бромистым водородом в среде уксусной кислоты ⁵⁾. Чтобы реакция могла идти лишь в одном направлении,

¹⁾ E. Sapper, Lieb. Ann. 211, 178—213 [1882].

²⁾ Сводку литературы см. в статье Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова—Шульц, О. И. Гуляева и Н. С. Никифорова Ж. Р. Х. О. 59, 545—562.

³⁾ Zeitschr. phys. Ch. 115, 289. Ж. Р. Х. О. 58, 215—218 [1926].

⁴⁾ J. F. Norris, M. Watt. R. Thomas. chem. Zbl. 1926, II, 556.

⁵⁾ Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова—Шульц, О. И. Гуляева, и Н. С. Никифорова. Ж. Р. Х. О. 59, 545—562.

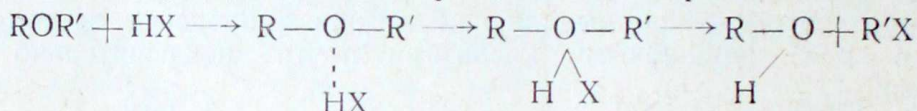
B. W. Tronow, L. W. Ladigina: „Über die Haftfestigkeit von organischer Radikalen an Sauerstoff in Äthern. Ber. 62, 2844—2850 [1929].

B. W. Tronow, N. Ch. Ssibgatullin: „Über de Haftfestigkeis von Kohlenwasserstoffresten an Sauerstoff in Essigsäure Estern“. Ber. 62, 2850—2856 [1929].

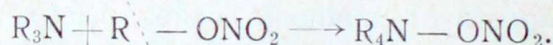
мы брали простые эфиры с эчень большой разницей в подвижности радикалов. Такими являются фениловые эфиры. Только для третичного бутила пришлось взять этил-третично-бутиловый эфир, так как фениловый не удастся получить. Впрочем, это не имеет большого значения, потому что и здесь отщепляется практически один радикал (третичный).

Из сложных эфиров лучше всего было работать с уксусными. Опыты велись в растворе уксусной кислоты, и при эфирах других кислот мог бы происходить обмен кислотных остатков.

Результаты определений приведены в таблице 10. За единицу приняты константы скорости расщепления фенилпропилового и уксуснопропилового эфиров. В таблице добавлены еще некоторые данные о скорости присоединения некоторых эфиров минеральных кислот к пиридину. Разложение эфиров галоидоводородами все-таки представляет довольно сложный процесс. По Ганчу¹⁾ сначала происходит комплексное присоединение водорода кислоты к кислороду эфира, затем перегруппировка в истинное соединение четырех-валентного кислорода, и только тогда уже отщепляется углегалоидоводород:



Природа радикалов R и R' влияет, конечно, на каждую стадию реакции и может влиять различно. Взаимодействие же эфиров с третичными аминами протекает по более простой схеме, например, для эфиров азотной кислоты:



Поэтому, этот способ принципиально должен быть признан более пригодным для определения прочности связи R с O. Однако, практически мы встречаемся с целым рядом экспериментальных затруднений. С заметной скоростью реагируют лишь эфиры сильных кислот (как HNO₃, H₂SO₄), а эти эфиры можно получить далеко не для всех спиртов (напр., вторичных и третичных не удастся приготовить).

Самое измерение скорости реакции также довольно затруднительно. Благодаря этим препятствиям, в таблицу удастся включить сведения только о немногих радикалах.²⁾

ТАБЛИЦА 10.

РАДИКАЛЫ	Относительная скорость реакции			
	C ₆ H ₅ OR + HBr	CH ₃ .COOR + + HBr	R.ONO ₂ + + пиридин	R ₂ SO ₄ + + пиридин
CH ₃ -	3,23	7,22	80	74
CH ₃ .CH ₂ -	1,32	1,14	3	1
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ -	1	1	—	—

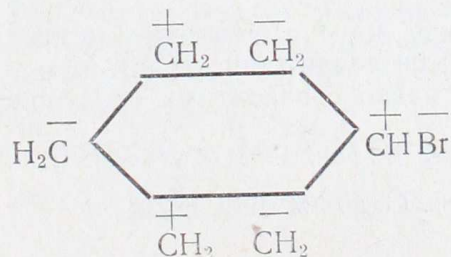
¹⁾ А. Hantzsch, Ber. 58, 612—41 [1925].

²⁾ По работе Б. В. Тронова, Л. Н. Дьяконовой—Шульци и Л. Н. Кочневой. («Известия С.Т.И.»).

РАДИКАЛЫ	Относительная скорость реакции			
	$C_6H_5OR + HBr$	$CH_3 \cdot COOR + HBr$	$R \cdot ONO_2 + \text{пиридин}$	$R_2SO_4 + \text{пиридин}$
$(CH_3)_2CH-$	11,3	1,22	—	—
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2-$	0,99	0,67	—	—
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{ }{CH} \cdot CH_3$	7,39	1,11	—	—
$(CH_3)_2 \cdot \underset{ }{CH} \cdot CH_2-$	0,63	0,11	—	—
$(CH_3)_3C-$	($\approx 7 \cdot 10^4$)	$\approx 2 \cdot 10^5$	—	—
$(CH_3)_2 \underset{ }{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_3$	0,78	0,56	1	—
$(CH_3)_2 \underset{ }{C} \cdot CH_2 \cdot CH_3$	—	$\approx 3 \cdot 10^5$	—	—
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \underset{ }{CH_2} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2-$	0,34	0,83	—	—
$CH_2 \cdot CH_2 \cdot \underset{ }{CH}-$	—	—	—	—
$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$	3,96	0,58	—	—
$CH_2 = \underset{ }{CH} \cdot CH_2-$	53,3	43,5	—	—
C_6H_5-	0,01?	0	—	—
$C_6H_5 \cdot CH_2-$	$2,8 \cdot 10^3$	230	—	—
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2-$	—	0,23	—	—

При сравнении таблиц 8-й 9-й и 10-й еще ярче выявляется разница между двумя группами галоидных, а теперь также и кислородных соединений с одной стороны, и двумя группами реагентов с другой. Высказанные выше соображения делают более вероятным, что реакции первичных углегалоидоводородов с иодистыми солями и с аминами имеют нейтральный характер, а при действии щелочей и алкоголятов на третичные галоидные соединения происходит ионный распад последних причем радикал отрывается в виде положительного иона.

Особенно хорошим подтверждением этого явились результаты одной из последних работ—измерения активности алициклических углегалоидоводородов. Галоидциклогексаны по своему строению относятся к вторичным соединениям и, как таковые, по типу разрыва связи должны занимать промежуточное положение между первичными и третичными. Однако, замыкание цикла может несколько влиять на расположение электронов в молекуле. С точки зрения теории чередующейся полярности, мы получаем такое размещение положительных и отрицательных углеродных атомов, напр., в бромистом циклогексиле:

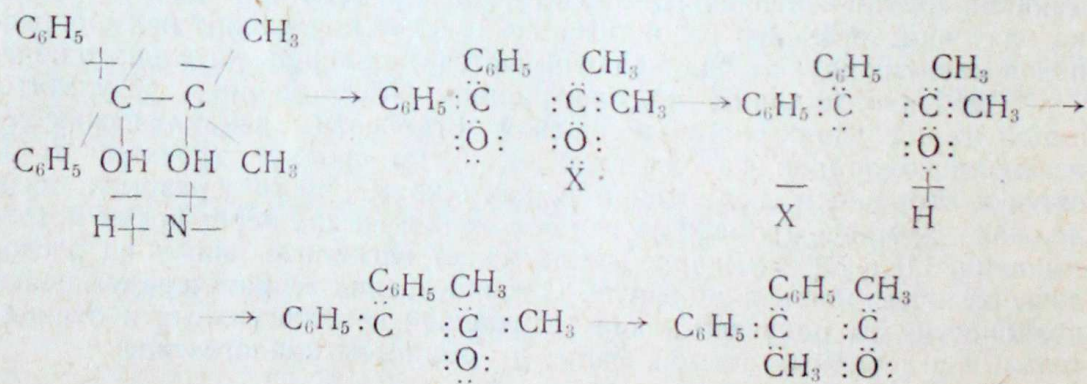


связанный с бромом углерод находится не только под непосредственным влиянием галоида, но влияние передается еще через цепь (даже в двух направлениях) и доходит опять до этого атома с тем же знаком. Электроположительный характер радикала при отщеплении галоида должен быть, следовательно, особенно ярко выражен. Как видно из таблиц, галоидные дериваты циклогексана сравнительно с другими вторичными галоидными соединениями легче реагируют со щелочами и алкоголятами, труднее — с аминами и солями и по своим химическим свойствам подобны третичным углегалоидоводородам. Галоидопроизводные алициклических углеводородов с нечетным числом звеньев кольца, где не может быть такого правильного чередования $+$ и $-$, должны быть больше похожи на вторичные соединения с открытой цепью. Опыт показывает, что этот вывод также вполне отвечает действительности. ¹⁾

При расщеплении галоидоводородными кислотами простых и сложных эфиров третичные радикалы еще более выделяются своей подвижностью. Надо думать, что здесь особенно преобладает ионная реакция.

В общем при определении прочности связи между органическими радикалами и галоидами или кислородом, мы получаем весьма различные ряды в зависимости от реагента, которым действуем на изучаемое соединение. Один ряд соответствует ионному распаду, другой нейтральному. Полной противоположности между этими рядами нет. Впрочем, настоящей противоположности в рядах радикалов надо ожидать только в том случае, если и разрыв связи будет как раз обратный, т. е. если радикал уйдет в виде отрицательного иона. Это легче всего может произойти, когда углерод соединен с каким-нибудь металлом. Такой случай до сих пор изучен только на примере ртутных соединений, где действительно фенил оказался более подвижным, чем жирные углеводородные остатки.

Такой же разрыв связи возможен и там, где углеводородный радикал отрывается от углеродного атома. Сюда, очевидно, относится пинаколиновая перегруппировка. С электронной точки зрения реакцию пишут, напр., так: ²⁾



После отщепления воды и непрочно присоединенной кислоты — катализатора получается соединение, в котором один углерод имеет вокруг своего ядра только 6 валентных электронов, а у другого 8, и

¹⁾ J. Loevenich, H. Utsch, P. Moldrickx. E. Schaefer. Ber. 62, 3084 [1929],

²⁾ Massao Migita. Chem. Zbl. 1929, I, 1218.

притом по другую сторону кислорода никаких положительных ядер нет. Эта очень неустойчивая система переходит в более прочную карбонильную, что может произойти только путем перемещения одного из радикалов вместе с парой электронов, т. е. в виде отрицательного иона. Неудивительно, что относительная легкость перемещения углеводородных остатков здесь в общем такая же, как и при разложении металлоорганических соединений.

В литературе есть указания, что даже разрыв связи углерода с кислородом и галоидами может, хотя и редко, идти в таком же направлении. Изучение 1) реакции; $C_6H_5C(OC_2H_5)=NC_5H_6 \rightarrow \rightarrow C_5H_6 \cdot CO N(C_6H_5)_2$ (при нагревании) при различных заместителях в бензольных кольцах привело к таким зависимостям, которые приходится объяснять отщеплением радикала от кислорода в виде отрицательного иона. В ряде работ 2) о иодопроизводных резорцина, метафенилендиамина, мезитилена установлено выделение этими соединениями с соляной кислотой свободного иода; это указывает на то, что галоид здесь отрывается от углерода в виде положительного иона.

Итак, к указанным в статье „Активность галоидов в органических соединениях в зависимости от электрохимического характера радикала, с которым связан галоид“ 3) двум типам разрыва связи органических радикалов с атомами галоидов, кислорода, углерода и других элементов—ионному, с отщеплением данного радикала в виде положительного иона, и нейтральному—надо добавить третий, также ионный, но в противоположном первому направлении: радикал уходит в виде отрицательного иона.

Если взять наиболее характерные для каждого из этих типов реакции: 1) ROR' или $RCOOR' + Hqal$, а также $Rqal + ROME$; 2) $Rqal + MeJ$ или амин и 3) пинаколиновая перегруппировка или разложение металлоорганических соединений кислотами, то главные группы углеводородных радикалов располагаются по легкости отщепления в порядке убывающей скорости реакции так:

1) Третичные—непредельные радикалы типа аллила и бензила—вторичные жирные, алициклические и метил-первичные нормальные—первичные разветвленные—ароматические.

2) Непредельные типа аллила и бензила—метил—другие предельные нормальные первичные—первичные с разветвленной цепью—вторичные, третичные, циклогексил—ароматические, связанные непосредственно углеродом бензольного кольца.

3) Ароматические—алициклические и смешанные—жирные.

Что касается соотношения между этими рядами, то теоретически надо ожидать противоположной последовательности радикалов при двух видах ионного распада. Насколько можно видеть по имеющемуся довольно скудному материалу, такая последовательность в общем наблюдается для больших групп радикалов, но о подразделениях внутри этих групп трудно сказать чтонибудь определенное, так как отрицательное отщепление радикала слишком мало изучено. При нейтральном типе разрыва связи группы жирных и ароматических углеводородных остатков располагаются так же, как при положительно-ионном.

1) A. W. Chapman. Chem. Zbl. 1927, II, 1561.

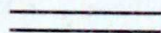
2) A. H. Nicolet, J. K. Sampey, W. L. Ray, R. B. Sandin. Journ. Am. Ch. Soc. 49, 1769—1810 [1927].

3) Б. В. Тронов. Ж. Р. Х. О. 58, 1278—1301 [1926].

Составление более подробных рядов и в особенности изучение активности металлоорганических соединений и других соединений, у которых может происходить отщепление органического радикала в виде отрицательного иона, не только даст возможность лучше предсказывать направление той или иной реакции, но и поможет решить вопрос принципиальной важности: нельзя ли описанные выше три типа отщепления радикала: два ионных и один нейтральный—свести только к двум—положительному и отрицательному ионным.

Электроны (или электронные орбиты) стремятся располагаться по два, и не исключена возможность, что пара движущихся электронов представляет настолько устойчивую систему, что при реакциях не разделяется, а переходит целиком с одним из атомов. Это было бы возвращением к ионно-электронной теории А. М. Беркенгейма¹⁾ и Я. И. Михайленко,²⁾ но с той разницей, что теперь всегда приходится допускать разрыв связи в обоих направлениях во всяком случае почти у всех соединений. Пришлось бы принять, что хотя, напр., молекула CH_3Cl преимущественно распадается на ионы $[\text{CH}_3]^\cdot$ и Cl^\cdot , но в небольшой степени идет распад и на $[\text{CH}_3]'$ и Cl' .

Все приведенные в настоящей работе данные достаточно ясно указывают на существование двух типов разрыва связи. Третий—нейтральный—не доказан, так как может оказаться, что там, где этот распад предполагается, часть молекул на самом деле разрывается по одному ионному типу, часть—по другому. Электронная теория строения вещества пока еще недостаточно разработана, чтобы выяснить этот вопрос путем чисто теоретических рассуждений и вычислений. Необходим новый экспериментальный материал, который позволил бы дать хоть какие-нибудь количественные соотношения между ходом реакций противоположных типов. В настоящее же время отрицательно ионное отщепление радикалов даже с качественной стороны почти не освещено.



Весьма важно, напр., определение прочности связи третичных радикалов с металлами.

¹⁾ „Электронная химия органических соединений“, Ж. Р. Х. О. 1917 г.

²⁾ „Соединения углерода“, ч. I (Томск 1919 и 1923 г.), ч. II (Томск 1921 г.)