

Активность галоидов в галоидозамещенных кетонах

Были взяты галоидопроизводные ацетона, метилэтилкетона, пинаколина, ацетофенона, циклогексанона, диизобутилкетона и метилацетилацетона, содержащие хлор или бром в первичных, вторичных или третичных звеньях. Для сравнения ставились опыты определения активности (в тех же условиях) с этиловыми эфирами хлоруксусной и бромуксусной кислот.

Некоторые галоидозамещенные брались готовыми (Кальбаумовские или Шухардтовские препараты, которые перед исследованием очищались), большая же часть приготовлены галоидированием перечисленных выше кетонов.

Из препаративной части работы здесь приведем только опыты бромирования диизобутилкетона, метилацетилацетона и ацетилацетона, так как с этими кетонами были получены еще не описанные в литературе вещества.

Бромирование диизобутилкетона. К 17 гр. кетона прилито при охлаждении ледяной водой 17 гр. брома. Выделявшийся бромистый водород удаляли пропусканием в течение 7 часов CO_2 . Оставшаяся жидкость (24 гр.) была перегнана при 75—76 мм. Собраны фракции:

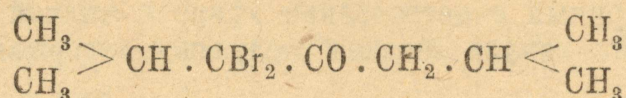
I т. к.	70°—78° (с остановкой при 74°)	11 гр.
II »	78°—91°	1,3 гр.
III »	92°—104°	2,7 гр.
IV »	104°—110° (остановка при 110°)	6 гр.

Анализ последней фракции проведен путем нагревания вещества с избытком этилата натрия в спиртовом растворе на водяной бане. Отщепившийся ионизированный галоид определялся весовым методом. Для гарантии на полноту разложения одна навеска нагревалась 8 часов, другая 16 час. Результаты анализа:

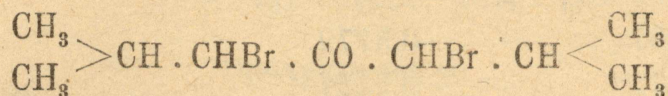
Навеска 0,1781 гр. дала 0,2172 гр. AgBr.
 = 0,1570 » 0,1964 »
 Для $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}$ требуется Br—53,30%
 Получено: I—52,53%; II—53,24%.
 III фракция дала брома 45,40%.

Таким образом, полученный продукт оказался дибромзамещенным кетоном. Что касается положения атомов брома, то по литературным дан-

ным) можно думать, что они находятся или оба при одном углероде, соседнем с карбонильной группой, или по разные стороны карбонила:



или



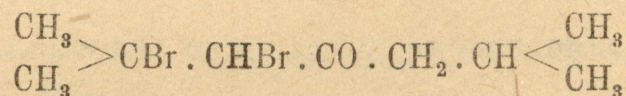
Действием брома на первую фракцию перегона, была получена также жидкость состава $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}$ (анализ дал 52,76% брома), но заметно отличающаяся от первого дибром—диизобутилкетона по удельному весу.

$$\text{I) } d_{4}^{20} = 1,42$$

$$\text{II) } d_{4}^{20} = 1,74.$$

Активность галоида в этих соединениях тоже оказалась весьма различной.

Второму продукту бромирования можно, основываясь на способе его получения, дать строение



(если допустить, что сначала образовалось монозамещенное, которое при перегонке отщепило HBr , а при дальнейшем бромировании присоединило два атома галоида).

Не исключается и одна из предыдущих структур (если первая фракция перегнанной жидкости представляла неизменный диизобутилкетом, который потом почему либо пробромировался в другом направлении).

Бромирование метилацетилацетона было проведено в присутствии воды и углекислого кальция при комнатной температуре. Выделенное масло промыто раствором соды до обесцвечивания, затем высушено хлористым кальцием. Вещество очень легко осмоляется и совершенно не могло быть перегнано.

По возможности очищенный продукт представлял желтоватую жидкость с резким запахом. Удельный вес $d_{4}^{18} = 1,58$.

Определение галоида дало такие результаты:

Навеска 0,0731 гр.; AgBr —0,0744 гр.
0,3943 гр.; » —0,3946 гр.

Для $\text{C}_6\text{H}_9\text{BrO}_2$ требуется Br —41,45%, получено 41,82% и 42,05%.

По всем литературным данным и по активности брома наиболее вероятно строение $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.



Нами было произведено также бромирование ацетилацетона. Приливание брома к раствору кетона в петролейном эфире дало два продукта: твердый, нерастворимый в петролейном эфире и жидкий, лучше растворявшийся. Для первого анализ показал следующее содержание галоида:

Навеска 0,9757 гр.; AgBr—1,0425 гр.

» 0,3657 » —0,3779

» 0,1472 » —0,1521

Для $C_5H_7O_2Br$ нужно Br —44,69%

Найдено: 45,44%; 44,00%; 44,11%.

Анализ жидкого вещества:

Навеска 0,7624; AgBr —1,0959 гр.

Для $C_5H_6O_2Br_2$ надо 62,02% Br; найдено 61,11%.

Таким образом, состав полученных соединений соответствует монобром—ацетилацетону и дибром—ацетилацетону. В виду крайней нестойкости обоих продуктов, испытаний на активность с ними не производилось.

Определение активности галоидов.

Так как галоид почти во всех изученных нами кетонах отщепляется чрезвычайно легко, то из обычно применяемых реагентов пришлось почти во всех случаях взять только более слабый пиридин. Методика измерения была также изменена: реакция велась почти всегда в бензольном растворе. Бралась эквимолекулярные количества кетона и амина и предварительно растворялись в бензоле с таким расчетом, чтобы после смешения получалась концентрация 1 гр. мол. на литр. Температура опытов 17—19°. Обработка обычная, т. е. смесь разбавлялась водой, непрореагировавший кетон извлекался органическими растворителями и ионизированный галоид осаждался азотнокислым серебром.

Точности определения вредило то, что некоторые галоидозамещенные кетоны растворяются в воде, что затрудняет их удаление. Симметричный дихларацетон оказался даже плохо растворимым в бензоле; с ним пришлось ставить опыты в растворе метилового спирта. Для сравнения это было сделано и с хлорацетоном.

Результаты определения выражены в следующих таблицах:

Опыты с пиридином в бензольном растворе:

Продукт—масло и кристаллы

1. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2Cl$

Продолж. опыта . .	13 ч.	2 дня	3 дня	4 дня	5 дн.	7 дн.	16 дн.	25 дн.	30 дн.
% ионизир. галоида.	0,3%	1,14	1,46	2,0	2,3	2,9	12,4	22,6	23,4

Продукт кристал.

2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$

Прод. оп.	2 ч.	6 ¹ / ₄	9 ¹ / ₂	15 ³ / ₄	19 ¹ / ₂	24 ч.	48 ч.	72 ч.
°/о	4,2°/о	6,1	6,6	8,3	9,6	9,8	10,9	11,1

Продукт—масло

3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$

Прод. оп.	2 д.	4 д.	7 д.	20 д.	30 д.	40 д.
°/о	0,22°/о	0,4	0,8	4,6	7,02	8,4

Продукт кристал.

4. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$

Прод. оп.	9 дн.	30 дн.	46 дн.	65 дн.
°/о	4,6°/о	21,1	26,39	34,0

Продукт масло

5. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$

Прод. оп.	9 дн.	30 дн.	46 дн.	207 дн.
°/о	3,7°/о	8,2	15,27	49,6

Продукт кристалл.

6. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$

Прод. оп.	2 ³ / ₄ ч.	6 ч.	16 ч.	24 ч.	48 ч.
°/о	2,5°/о	5,2	7,5	8,9	10,6

Продукт масло

7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$

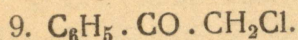
Прод. оп.	3,5 ч.	15 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.	120 ч.
°/о	1,4°/о	2,4	4,3	7,6	7,7	9,6

Продукт кристалл.

8. $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$

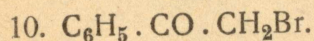
Прод. оп.	2 ч.	7 ч.	24 ч.	30 ч.	48 ч.	72 ч.
°/о	1,4°/о	4,02	6,3	9,2	10,1	10,5

Продукт кристалл.

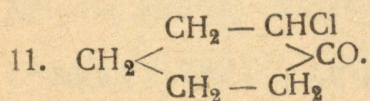


Прод. оп.	1 д.	2 д.	4 д.	5 д.	7 д.	9 д.	10 дн.	12 д.
‰	0,39‰	0,9	1,8	2,4	2,6	3,6	3,8	4,8

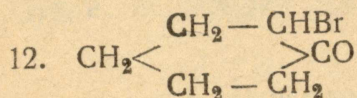
Продукт кристал.



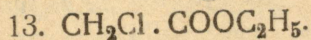
Прод. оп.	83 м.	2 $\frac{1}{2}$ ч.	6 ч. 55 мм.	10 ч.	21 ч.	31 ч.	48 ч.
‰	2,5‰	5,6	7,1	8,1	9,0	9,1	11,08



Прод. оп.	12 ч.	1 д.	2 д.	4 д.	8 дн.	12 д.
‰	0,04‰	0,13	0,21	0,4	0,54	1,3

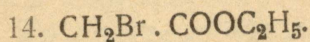


Прод. оп.	1 д.	2 д.	4 д.	5 д.	9 д.	11 д.
‰	0,28‰	0,4	0,6	0,77	1,1	1,3



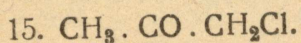
Прод. оп.	26 ч.	72 ч.	97 ч.	5 д.	8 д.	12 д.
‰	0,02‰	0,15	0,22	0,27	0,32	0,81

Продукт кристал.

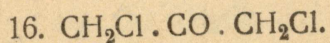


Прод. оп.	25 ч.	2 д.	3 д.	4 д.	7 д.
‰	4,8‰	7,1	8,06	8,2	9,2

Опыты с пиридином в метиловом спирте



Прод. оп.	12 ч.	2 д.	4 д.
‰ прореаг. галлоида .	1,7‰	4,3	9,5



Прод. оп.	12 ч.
‰	40,55‰

Опыты с пиридином без растворителя

17. Дибром—диизобутилкетон 1.

Прод. оп.	25 ¹ / ₂ ч.	95 ¹ / ₂ ч.	120 ¹ / ₂	264 ч.
°/о	2,87°/о	18,98	22,09	44,19

18. Дибром—диизобутилкетон II.

Прод. оп.	47 ¹ / ₂ ч.	268 ч.
°/о	2,25°/о	17,54

19. CH₃.CO.CBr(CH₃).CO.CH₃.

Прод. оп.	18 м.	40 м.	2 ч. 35 м.	14 ч. 20 м.
°/о	4,12°/о	8,1	15,8	21,56

20. Опыты с CH₃ONa в метиловом спирте.

Дибром—диизобутилкетон 1. (мол. отнош. 1:1).—

Прод. оп.	1 мин.	30 м.	18
°/о	50,7°/о	50,7	54,11

21. Дибром—диизобутилкетон 1 (1 мол. кет. + 2 мол. CH₃ONa).

Прод. оп.	1 мин.	5 м.
°/о	81,09	95,7

22. CH₃.CO.CBr(CH₃).CO.CH₃.

Прод. оп.	1 мин.
°/о	83,38°/о

В следующей сводной таблице сопоставлены числа относительных скоростей реакций. Константы не вычислялись; сравнение производилось по промежуткам времени, в течение которых реагирует одинаковый процент галоида. За единицу принята скорость реакции метилхлорэтил-кетона с пиридином в бензольном растворе. Вычислены средние величины для промежутков 0—5°/о, 5—10°/о, 10—20°/о, 20—30°/о, 30—40°/о, 40—50°/о..

В таблицу помещены только данные опытов с пиридином.

*) Вычислено на весь содержащийся в молекуле галоид.

Таблица 23

Относительные скорости реакции

Галогид. соедин.	Средняя скорость реакции с пиридином для					
	0-5%	5-10%	10-20%	20-30%	30-40%	40-50%
(Опыты в в бензоле).						
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	1,08	1,95	2,63	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	133	57	—	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$	0,42	0,66	—	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$	1	1	1	1	1	1
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$	14,4	8,6	—	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	1,52	1,97	2,1	2,15	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	59	37	—	—	—	—
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	40	31	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$	0,98	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$	120	66	—	—	—	—
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHCl}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}$	(0,18)	—	—	—	—	—
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHBr}$ $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}$	(0,24)	—	—	—	—	—
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	(0,13)	—	—	—	—	—
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	10,4	8,6	—	—	—	—
(Опыты без раствор.)						
Дибромдиизобутилкетон I	(9,4)	14,5	15,6	15,1	15,4	—
Дибромдиизобутилкетон II	(3,2)	(5,3)	(4,8)	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CBr}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	(847)	885	531	—	—	—
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ ¹⁾	—	—	$2,1 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$

¹⁾ Взято из статьи Б. В. Тронова, А. И. Аквиса и В. Н. Орловой Ж. Р. Х. О. 61, 345-353.

ВЫВОДЫ:

1) табл. 24

Влияние природы галоида

Галоидн. соедин.	Относит. активн. Br : Cl	
	0—5%	5—10%
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{X} \dots$	123	28
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{X} \dots$	39	19
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHX} \cdot \text{CH}_3 \dots$	14,4	8,6
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{X} \dots$	122	—
$\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \dots$	81	—

Бром везде много активнее хлора. Сравнительно мала разница при вторичных галоидопроизводных метилэтилкетона.

Влияние накопления галоидных атомов

Отношение скоростей реакции с пиридином $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ и $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ равно в среднем 0,4. Таким образом второй галоидный атом при том же звене уменьшает активность. Второй хлор в положении 1,3 (и здесь еще по другую сторону карбонила) делает вещество, напротив, настолько активным, что скольконибудь точное измерение становится невозможным. Отношение подвижности галоида в $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ можно оценить приблизительно числом порядка 10^3 .

3) Влияние положения галоида в первичном, вторичном или третичном звене

По этому вопросу в настоящей работе имеется лишь очень немного данных.

Табл. 25

Галоидн. соедин.	Отношение активностей при	
	0—5%	5—10%
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} : \text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \dots$	1,52	1,97
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} : \text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \dots$	4,1	4,3

При одинаковом строении молекулы галоид в первичном звене более активен по отношению к аминам.

4. Влияние величины радикала

Таблица 26

Галоидн. соедин.	Отношение активностей при	
	0-5%	5-10%
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} : \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \dots\dots$	1,40	1,01
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} : \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \dots\dots$	0,44	0,65
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} : \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \dots\dots$	0,30	0,54
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} : \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl} \dots\dots\dots$	0,91	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} : \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br} \dots\dots\dots$	0,9	1,16

При одной и той группе $\text{CH}_2\text{X} \cdot \text{CO}$ с увеличением другого радикала кетона активность в большей части взятых нами соединений жирного ряда уменьшается. Галоид—ацетофеноны реагируют почти так же легко, как галоидацетоны ¹⁾.

5) Влияние замыкания цепи

Здесь точное сравнение пока невозможно, так как приходится брать кетоны с несколько различной длиной цепи: 5-ю и 6-ю углеродами.

Таблица 27

Галоидн. соедин.	Отношение активностей при 0,5%
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHCl} : \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} \dots\dots\dots \end{array}$	0,18
$\begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHBr} : \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} \dots\dots\dots \end{array}$	0,03

Замыкание цепи вызывает резкое падение активности галоида (при одинаковом положении во вторичном звене рядом с карбонильной группой) по отношению к пиридину.

¹⁾ Надо еще принять во внимание, что по условиям растворимости опыты с хлор и бром-ацетонами могли дать несколько преувеличенный результат. Часть галоидозамещенного могла остаться в водном растворе и реагировать потом с AgNO_3 .

6. Сравнение влияния кетонной и сложно-эфирной групп

Таблица 28

Галоидн. соедин.	Отношение активностей при	
	0—5%	5—10%
$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 : \text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	8	—
$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 : \text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$	12	25

Аналогично тому, что было отмечено раньше¹⁾ на примере галоидозамещенных сложных эфиров кетокислот дикарбоновых кислот, кетонная группа $\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$ придает галоиду большую подвижность, чем группа $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO}$.

7) Влияние растворителя

Сравнение результатов опытов с бромуксусным эфиром без растворителя и в среде бензола показывает, что в растворе концентрации 1N реакция идет в тысячи раз медленнее. В метиловом спирте хлорацетон и пиридин реагируют в 4—7 раз быстрее, чем в бензоле.

Тип разрыва связи между галоидом и углеродом

Для определения электронного характера активности галоидов в галоидозамещенных кетонах наши опыты дают очень мало материала, так как скорость реакции почти везде была определена только с пиридином. Опыт с CH_3ONa дал для бромированного ацетилацетона активность, превосходящую активность этого же кетона по пиридину (без растворителя) во всяком случае в несколько тысяч раз, т. е. так же, как наблюдается для третичных галоидопроизводных углеводородов²⁾ и сложных эфиров. Очевидно, распределение соединений по группам активности везде одинаково: первичные галоидозамещенные легче реагируют с аминами и галоидными солями³⁾, третичные—со щелочами и алкоголями.

17/VII—1930 г.

Томск, лаборатория органической химии Сибирского Технологического Института и Химическая лаборатория 1-го Сибирского Фармтехникума.

¹⁾ Б. В. Тронов, А. И. Акивис и В. Н. Орлова.

²⁾ Б. В. Тронов и Л. Г. Болдырева. Работа печатается.

³⁾ Об опытах с KI см. J. V. Conant, R. E. Hussey J. Am.Ch. Soc. 47, 476—488 (1925 г.).

J. V. Conant, W. R. Kirner, R. E. Hussey. J. Am. Ch. S. 47, 488—501.