

Определение относительной активности галоидов в органических соединениях циклического ряда.

Из Лаборатории Органической Химии Сибирского Технологического Института.

Работая еще в 1925—26 уч. году над определением относительной активности галоидов в бензольном ряду по пиперидину и получив определенные числовые величины, позволившие уже тогда сделать некоторые выводы о прочности связи галоида с углеродом бензольного кольца, мы хотели дополнить полученные данные путем определения активности возможно большего числа галоидо-производных бензола и его дериватов.

Для исследования были взяты следующие соединения:

C_6H_5Cl ; C_6H_5Br ; C_6H_5I ; $O-C_6H_4-Cl_2$; $p-C_6H_4-Cl_2$; C_6Cl_6 ; $O-Cl-C_6H_4-CH_3$; $m-Cl-C_6H_4-CH_3$; $p-Cl-C_6H_4-CH_3$; $C_6H_6Cl_6$; $O-Br-C_6H_4-CH_3$; $p-Br-C_6H_4-CH_3$; $\alpha-Br-C_{10}H_7$; $C_7H_{13}Cl$; $O-Cl-C_6H_4(OH)$; $m-Cl-C_6H_4(OH)$; $p-Cl-C_6H_4(OH)$; $C_{10}H_{15}BrO$; $O-Cl-C_6H_4NO_2$; $m-Cl-C_6H_4NO_2$; $p-Cl-C_6H_4NO_2$; $C_6H_2(OH)Br_3$; $m-Br-C_6H_4NO_2$; $p-Br-C_6H_4NO_2$; $p-Br-C_6H_4-O-CH_3$; $C_{14}H_8Br_2$; $O-Cl-C_6H_4NH_2$; $m-Cl-C_6H_4NH_2$; $p-Cl-C_6H_4NH_2$; $m-Br-C_6H_4NH_2$; $p-Br-C_6H_4NH_2$.

Для определения активности галоида изучаемые вещества нагревались с эквимолекулярным количеством пиридина. Реакция велась без растворителя, так как каждый растворитель¹⁾ оказывает, как известно, иногда очень большое влияние на скорость присоединения галоидных соединений к аминам.

Постановка опытов: Все испытуемые вещества проверялись на чистоту по температуре кипения и плавления и дали удовлетворительные результаты. Так как галоиды в бензольном кольце вообще чрезвычайно мало подвижны, то все опыты велись в железных печах с газовым нагревом при $t = 250-255^\circ C$. в запаянных стеклянных трубках.

При постановке каждого опыта, испытуемое галоид-органическое соединение и пиридин точно отвешивались в эквимолекулярных отношениях в пробирку помещавшуюся в тугоплавкую стеклянную трубку, которая тотчас же запаивалась.

При жидких углегалогенидах эквимолекулярная смесь с пиридином заготавливалась сразу для всех опытов и после тщательного перемешивания в цилиндре, производилась развеска заготовленной смеси для каждого опыта.

Вследствие ничтожной скорости реакции при комнатной температуре, время стояния смеси при обыкновенной t (до и после нагревания в печах) в расчет не принималось.

После нагревания в течение достаточного времени (что показывали первые пробные опыты), каждая трубка осторожно вскрывалась.

¹⁾ Б. В. Тронов. Ж. Р. Ф. Х. О. ч. хим. Т, LX вып. 1; 171—179.

Н. А. Меншуткин. Ж. Р. Ф. Х. О. 22, 395, 396 (1890).

Г. Мухин и Кривобабко Ж. Р. Ф. Х. О. 55, 211 (1923 г.).

содержимое ее тщательно собиралось в стаканчик, остатки смеси в трубке несколько раз смывались сначала спиртом, а потом горячей водой, которые также сливались в стаканчик.

Большинство опытов давало сильное осмоление продуктов или нагар на стенках трубок, который приходилось отфильтровывать, промывать и после нагрева полученного фильтрата, галоид осаждался в темноте раствором AgNO_3 и смесь оставлялась на 10—12 часов. Далее определение галоида (в виде AgGd) производилось всегда весовым путем. Однако, вследствие сильного осмоления продуктов, примеси органического вещества к AgGd (не смотря на самую тщательную промывку) точность некоторых определений весьма сильно понижена. Кроме того следует заметить, что почти во всех опытах производилась многократная обработка осадка галоидного серебра (AgGd), дымящейся HNO_3 и HGd с весьма осторожным прокаливанием.

Результаты опытов приведены в следующей таблице:

Таблица № 1.

№ №	ФОРМУЛА ГАЛОИД-ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ.	№№ опытов	НА ВЕСКИ:			Время нагрева смеси (часы)	Количество AgGd в грамм.	% прореагировавшего галоида
			Галоид органич. соедин.	Пиридин.	Эквивмолекулярной смеси			
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	7	—	—	0,9610	128,9	0,0011	0,15
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	3	—	—	1,6703	110,4	0,0180	0,82
3	"	4	—	—	1,6837	128,9	0,0110	1,35
4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	9	—	—	1,4876	127,3	0,0090	0,62
5	"	10	—	—	1,6904	128,9	0,0087	0,73
6	$\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}_2$	22	—	—	1,4380	99,3	0,0659	7,22:2
7	"	23	—	—	1,5027	118,3	0,0800	8,39:2
8	$p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}_2$	81	0,9294	0,5	—	5,3	0,0025	0,28:2
9	$p-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}_2$	93	1,4924	0,5	—	7,3	0,0172	1,45:2
10	"	95	"	"	—	24,3	0,0396	3,33:2
11	$o-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	33	—	—	1,4501	110,4	0,0125	1,24
12	$m-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	42	—	—	1,0881	110,4	0,0065	0,86
13	$p-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	46	—	—	1,2731	110,4	0,0076	0,86
14	$o-\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	36	—	—	1,7142	85,8	0,0252	1,96
15	"	38	—	—	1,1023	111,9	0,0283	3,42
16	$p-\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	40	1,0817	0,5	—	72,3	0,0250	2,11
17	$\text{O}-\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OH})$	17	—	—	1,2221	9,0	0,0204	2,42
18	"	19	—	—	1,1190	47,80	0,0773	9,98
19	"	20	—	—	1,6657	21,9	0,0487	4,22

№ №	ФОРМУЛА ГАЛОИД-ОРГАНИЧЕСК. СОЕДИНЕН.	№№ опы-тов.	НА ВЕСКИ:			Время нагрева смеси (часы).	Количество Ag Gd в грамм.	%/о/о прореагировавшего галонда
			Галоид органич. соедин.	Пиридин.	Эквиво-лекуляр-ной смеси			
20	m-cl-C ₆ H ₄ (OH).	72	—	—	1,3807	30,2	0,0644	12,16
21	"	73	—	—	1,3760	5,5	0,1156	6,75
22	"	74	—	—	1,0884	48,6	0,1013	13,47
23	p-cl-C ₆ H ₄ (OH).	75	0,8127	0,5	—	3,0	0,0965	10,64
24	"	76	"	"	—	44,5	0,2470	27,24
25	"	77	"	"	—	25,5	0,1832	20,20
26	O-cl-C ₆ H ₄ -NO ₂ .	57	9,9962	0,5	—	16,8	0,4128	45,52
27	"	58	"	"	—	3,3	0,2644	29,15
28	"	59	"	"	—	11,3	0,3807	41,98
29	m-cl-C ₆ H ₄ -NO ₂ .	26	"	"	—	93,8	0,0645	7,11
30	"	27	"	"	—	40,3	0,0215	2,37
31	p-cl-C ₆ H ₄ -NO ₂ .	61	"	"	—	3,3	0,1728	19,05
32	"	62	"	"	—	11,15	0,3043	33,55
33	m-Br-C ₆ H ₄ -NO ₂ .	63	1,2771	0,5	—	25,7	0,0686	5,77
34	"	65	"	"	—	33,0	0,1008	8,48
35	p-Br-C ₆ H ₄ -NO ₂ .	29	"	"	—	9,0	0,6770	56,99
36	"	31	"	"	—	8,0	0,6650	55,98
37	O-cl-C ₆ H ₄ -NH ₂ .	48	—	—	1,1963	14,7	0,0463	6,19
38	"	49	—	—	1,5530	2,3	0,0343	3,18
39	"	50	—	—	1,0982	11,5	0,0472	5,57
40	m-cl-C ₆ H ₄ -NH ₂ .	52	—	—	1,1490	55,7	0,1388	17,40
41	"	53	—	—	1,5368	11,5	0,0462	4,33
42	p-cl-C ₆ H ₄ -NH ₂ .	54	0,8070	0,5	—	26,0	0,7610	83,86
43	"	55	"	"	—	9,3	0,6930	76,37
44	m-Br-C ₆ H ₄ -NH ₂ .	66	—	—	1,5505	15,2	0,4241	36,56
45	"	67	—	—	1,9155	5,5	0,2467	17,22
46	p-Br-C ₆ H ₄ ·NH ₂ .	69	1,0884	0,5	—	5,5	1,0348	87,09
47	"	70	"	"	—	8,5	1,0465	88,07
48	C ₆ Cl ₆	90	0,9004	0,5	—	6,3	0,0094	2,07:6
49	"	91	"	"	—	22,5	0,0425	9,37:6

№ №	ФОРМУЛА ГАЛОИД-ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ.	№№ опытов.	НА ВЕСКИ:			Время нагрева смеси (часы).	Количество Ag Gd в грамм.	% прореагировавшего галоида
			Галогенорганическое соедин.	Прирост	Эквивалентная масса			
50	$C_6H_6Cl_6$	87	1,8390	0,5	—	4,0	1,4791	163,1:6
51	$C_7H_{13}Cl$	84	—	—	1,1241	6,7	0,6950	91,25
52	"	86	—	—	1,3793	41,5	0,9134	97,73
53	$\alpha\text{-Br-C}_{10}H_7$	13	—	—	1,8643	9,0	0,0081	0,66
54	"	14	—	—	1,6997	45,5	0,0173	1,55
55	"	15	—	—	2,4614	99,3	0,0680	4,21
56	$C_{10}H_{15}OBr$	96	1,4616	0,5	—	18,5	0,5922	49,83
57	"	97	"	"	—	2,3	0,2093	17,61
58	$p\text{-Br-C}_6H_4\text{-O-CH}_3$	78	—	—	1,9527	39,3	1,3166	95,48
59	"	79	—	—	1,6133	25,3	1,0529	92,42
60	$C_{14}H_8Br_2$	100	1,0626	0,25	—	2,3	0,0805	13,55:2
61	"	101	"	"	—	18,5	0,4560	76,74:2
62	$C_6H_2(OH)Br_3$	102	1,0465	0,25	—	2,8	0,4353	73,25:3

Относительная активность галоидов в разных соединениях оценивалась приблизительно по промежуткам времени в которые прореагировал одинаковый процент галоида. При этом, вычисления везде велись на один атом галоида (напр. в C_6Cl_6 найденный % делится на 6). Это конечно не точно, так как возможно, что в одной и той же молекуле могут быстро прореагировать один за другим несколько атомов. Поэтому полученные нами для полигалогидных соединений числа выражают не действительную скорость отщепления одного атома галоида, а являются средними величинами. Но они могут превосходить истинную активность не более как в 6 раз (при C_6Cl_6 , $C_6H_6Cl_6$ и т. п.); а в этой совершенно неизученной области, где к тому же отдельные соединения различаются по активности иногда в десятки тысяч раз, важно знать хотя бы порядок величин.

При вычислении, активность хлорбензола, как наименьшая, была принята за единицу. Но ввиду крайнего положения C_6H_5Cl сравнение его с наиболее активными соединениями дало бы большую ошибку. Поэтому фактически сравнение производилось сначала с $o\text{-Cl-C}_6H_4(OH)$, занимающим среднее положение, а потом уже полученные величины были перечислены на хлорбензол (см. табл. 2).

Таблица II.

Средней относительной активности галоидов в органических соединениях циклического ряда.

№№	ГАЛОИДО-ОРГАНИЧ. СОЕДИНЕНИЯ	№№ опытов	Средняя относительная активность по	
			O--cl--C ₆ H ₄ -- --(OH)	C ₆ H ₅ cl
1	C ₆ H ₅ cl	7	0,00498	1,000
2	C ₆ H ₅ Br	3,4	0,0341	7
3	C ₆ H ₅ J	9—10	0,0220	4
4	o-cl ₂ -C ₆ H ₄	22,23	0,1574	32
5	p-cl ₂ -C ₆ -H ₄	81	0,12695	26
6	p-Br ₂ -C ₆ H ₄	93,95	0,3480	66
7	o-cl-C ₆ H ₄ -CH ₃	33	0,04534	9
8	m {cl-C ₆ H ₄ -CH ₃ }	42	0,03235	6
9	p {cl-C ₆ H ₄ -CH ₃ }	46		
10	o-Br-C ₆ H ₄ -CH ₃	36,38	0,0988	20
11	p-Br-C ₆ H ₄ -CH ₃	40	0,1102	22
12	o-cl-C ₆ H ₄ -(OH)	17,19,20	1,0000	201
13	m-cl-C ₆ H ₄ -(OH)	72,73,74	3,7514	755
14	p-cl-C ₆ H ₄ -(OH)	75,76,77	4,716	948
15	o-cl-C ₆ H ₄ -NO ₂	57,58,59	48,409	9710
16	m-cl-C ₆ H ₄ -NO ₂	26,27	0,2826	57
17	p-cl-C ₆ H ₄ -NO ₂	61,62	33,2263	6678
18	m-Br-C ₆ H ₄ -NO ₂	63,65	1,044	210
19	p-Br-C ₆ H ₄ -NO ₂	29,31	55,14	11083
20	o-cl-C ₆ H ₄ -NH ₂	48,49,50	3,9386	792
21	m-cl-C ₆ H ₄ -NH ₂	52,53	1,633	328
22	p-cl-C ₆ H ₄ -NH ₂	54,55	71,000	14090
23	m-Br-C ₆ H ₄ -NH ₂	66,67	27,188	5465
24	p-Br-C ₆ H ₄ -NH ₂	69,70	165,19	33205
25	C ₆ cl ₆	90,91	0,2642	53
26	C ₆ H ₆ cl ₆	87,88	39,823	8000
27	C ₇ H ₁₃ cl	84,86	132,21	26574
28	α-Br-C ₁₀ H ₇	13,14,15	0,1770	36
29	C ₁₀ H ₁₅ O Br	96,97	43,263	8696
30	p-Br-C ₆ H ₄ -O-CH ₃	78,79	47,924	9492
31	C ₁₄ H ₈ Br ₂	100,101	20,47	4114
32	C ₆ H ₂ (OH) Br ₃	102,102	52,33	10518

Полученные результаты дают возможность сделать следующие наиболее существенные выводы:

Таблица III.

№№	Испытуемые соединения	X = cl	Br	J
1	$C_6 H_5 X$	1	6,85	4,42
2	$p-C_6 H_4 X_2$	1	2,58	—
3	$o-CH_3-C_6 H_4 X$	1	2,18	—
4	$p-CH_3-C_6 H_4 X$	1	3,42	—
5	$m-NO_2-C_6 H_4 X$	1	3,70	—
6	$p-NO_2-C_6 H_4 X$	1	1,66	—
7	$m-NH_2-C_6 H_4 X$	1	16,66	—
8	$p-NH_2-C_6 H_4 X$	1	2,36	—

Как видно из таблицы III в бензольном ряду разница в активности различных галоидов значительно меньше, чем в соединениях с открытой цепью углеродных атомов. Это вполне согласуется с тем, что можно было ожидать при более электроотрицательных радикалах.

Таблица IV.

Влияние числа атомов галоида в молекуле на их активность.

№№	Испытуемое соединение	X = cl	Br
1	$C_6 H_5 X$	1	6,85
2	$o-C_6 H_4 X_2$	31,64	—
3	$p-C_6 H_4 X_2$	25,52	65,95
4	$C_6 X_6$	53,1	—

С увеличением числа галоидных атомов в бензольном кольце, активность их возрастает. Это опять вполне объясняется тем, что характер радикала при вступлении в молекулу каждого атома галоида становится все более электроотрицательным.

Таблица V.

Влияние замещающих групп в бензольном кольце на активность галоида.

№№ по ряду	X = Испытуемые соединения	cl			Br		
		o	m	p	o	m	p
1	C_6H_5-X	1,00	—	—	7	—	—
2	$CH_3-C_6H_4-X$	9,00	6	6	20	—	22
3	$(OH)-C_6H_4-X$	201,00	755	948	—	—	—
4	$NO_2-C_6H_4-X$	9710	57	6678	—	210	11083
5	$H_2N-C_6H_4-X$	792	328	14090	—	5465	33205
6	$H_3C-O-C_6H_4-X$	—	—	—	—	—	9492

Эта таблица (V) приводит к неожиданному заключению, что все заместители, независимо от их электрохимического характера, расширяют связь галоида с углеродом бензольного кольца. Даже метильная группа (CH_3) и то в несколько (6—22) раз повышает активность хлора и брома.

Интересна большая разница во влиянии гидроксила (OH) и (NO_2) нитрогруппы на активность галоида в изомерах: гидроксил (OH) наиболее увеличивает активность хлора в p-положении, а m-изомер занимает середину. (NO_2)-группа сравнительно немного (в 57 раз при cl и в 210 раз при Br) повышает активность галоида в m-положении и весьма сильно (приблизительно еще в 100 раз) в o- и p-положении.

Таблица VI.

Влияние строения радикала на активность галоида и молекуле.

№№	Испытуемое вещество	X = cl	Br
1	C_6H_5X	1,00	7
2	$C_6H_6X_6$	8000	—
3	$C_7H_{13}X$	26574	—
4	$\alpha-C_{10}H_7X$	—	36
5	$C_{14}H_8X_2$	—	4114
6	$C_{10}H_{15}OX$	—	8696

Из последней таблицы (VI) видно, что во всех циклических системах предельного характера галоид держится по сравнению с бензольным кольцом много слабее: напр. ($CH_3-C_6H_{10}-cl$) приблизительно в 3000 раз активнее чем в толуолах.

Меньшая прочность бензольных колец нафталина сказывается и в том, что галоид в α -положении в 5—6 раз активнее, чем в бензоле.

%



