

## 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 растворитель<sup>1)</sup> 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,

<sup>1)</sup> 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  $\text{AgNO}_3$  и смесь оставлялась на 10—12 часов. Далее определение галоида (в виде  $\text{AgGd}$ ) производилось всегда весовым путем. Однако, вследствие сильного осмоления продуктов, примеси органического вещества к  $\text{AgGd}$  (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 ( $\text{AgGd}$ ), дымящейся  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HGd}$  с весьма осторожным прокаливанием.

Результаты опытов приведены в следующей таблице:

Таблица № 1.

№ №	ФОРМУЛА ГАЛОИД-ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ.	№№ опытов	НА ВЕСКИ:			Время нагрева смеси (часы)	Количество $\text{AgGd}$ в грамм.	% прореагировавшего галоида
			Галоид органич. соедин.	Пиридин.	Эквивалентная смесь			
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	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ . . . . .	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-ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ.	№№ опытов.	НАВЕСКИ:			Время нагрева смеси (часы).	Количество Ag Gd в грамм.	%/о/о прореагировавшего галоида
			Галоид органич. соедин.	Пиридин.	Эквиво-лекулярной смеси			
20	m-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (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 <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (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 <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> .	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 <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> .	26	"	"	—	93,8	0,0645	7,11
30	"	27	"	"	—	40,3	0,0215	2,37
31	p-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> .	61	"	"	—	3,3	0,1728	19,05
32	"	62	"	"	—	11,15	0,3043	33,55
33	m-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> .	63	1,2771	0,5	—	25,7	0,0686	5,77
34	"	65	"	"	—	33,0	0,1008	8,48
35	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> .	29	"	"	—	9,0	0,6770	56,99
36	"	31	"	"	—	8,0	0,6650	55,98
37	O-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> .	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 <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> .	52	—	—	1,1490	55,7	0,1388	17,40
41	"	53	—	—	1,5368	11,5	0,0462	4,33
42	p-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> .	54	0,8070	0,5	—	26,0	0,7610	83,86
43	"	55	"	"	—	9,3	0,6930	76,37
44	m-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> .	66	—	—	1,5505	15,2	0,4241	36,56
45	"	67	—	—	1,9155	5,5	0,2467	17,22
46	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·NH <sub>2</sub> .	69	1,0884	0,5	—	5,5	1,0348	87,09
47	"	70	"	"	—	8,5	1,0465	88,07
48	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> . . . . .	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.	%о/о прореагировавшего галоида
			Галогид органич. соедин.	Пиридин.	Эквивмолекулярной смеси			
50	$C_6 H_6 Cl_6$ . . . . .	87	1,8390	0,5	—	4,0	1,4791	163,1:6
51	$C_7 H_{13} Cl$ . . . . .	84	—	—	1,1241	6,7	0,6950	91,25
52	" . . . . .	86	—	—	1,3793	41,5	0,9134	97,73
53	$\alpha$ -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	$p$ -Br- $C_6 H_4$ -O- $CH_3$ . . . . .	78	—	—	1,9527	39,3	1,3166	95,48
59	" . . . . .	79	—	—	1,6133	25,3	1,0529	92,42
60	$C_{14} H_8 Br_2$ . . . . .	100	1,0626	0,25	—	2,3	0,0805	13,55:2
61	" . . . . .	101	"	"	—	18,5	0,4560	76,74:2
62	$C_6 H_2 (OH) Br_3$ . . . . .	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  $C_6 Cl_6$  найденный %о 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  $C_6 Cl_6$ ,  $C_6 H_6 Cl_6$  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  $C_6 H_5 Cl$  сравнение его с наиболее активными соединениями дало бы большую ошибку. Поэтому фактически сравнение производилось сначала с  $o$ -Cl- $C_6 H_4 (OH)$ , 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 <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl
1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl . . . . .	7	0,00498	1,000
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br . . . . .	3,4	0,0341	7
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> J . . . . .	9—10	0,0220	4
4	o-cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	22,23	0,1574	32
5	p-cl <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	81	0,12695	26
6	p-Br <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	93,95	0,3480	66
7	o-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> . . . . .	33	0,04534	9
8	m {cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> . . . . . }	42	0,03235	6
9	p {cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> . . . . . }	46		
10	o-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> . . . . .	36,38	0,0988	20
11	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> . . . . .	40	0,1102	22
12	o-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) . . . . .	17,19,20	1,0000	201
13	m-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) . . . . .	72,73,74	3,7514	755
14	p-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(OH) . . . . .	75,76,77	4,716	948
15	o-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> . . . . .	57,58,59	48,409	9710
16	m-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> . . . . .	26,27	0,2826	57
17	p-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> . . . . .	61,62	33,2263	6678
18	m-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> . . . . .	63,65	1,044	210
19	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> . . . . .	29,31	55,14	11083
20	o-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> . . . . .	48,49,50	3,9386	792
21	m-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> . . . . .	52,53	1,633	328
22	p-cl-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> . . . . .	54,55	71,000	14090
23	m-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> . . . . .	66,67	27,188	5465
24	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NH <sub>2</sub> . . . . .	69,70	165,19	33205
25	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> . . . . .	90,91	0,2642	53
26	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> . . . . .	87,88	39,823	8000
27	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> Cl . . . . .	84,86	132,21	26574
28	α-Br-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> . . . . .	13,14,15	0,1770	36
29	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> OBr . . . . .	96,97	43,263	8696
30	p-Br-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-CH <sub>3</sub> . . . . .	78,79	47,924	9492
31	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> . . . . .	100,101	20,47	4114
32	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH)Br <sub>3</sub> . . . . .	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	$C_6 H_5 - X$ . . . . .	1,00	—	—	7	—	—
2	$CH_3 - C_6 H_4 - X$ . . . . .	9,00	6	6	20	—	22
3	$(OH) - C_6 H_4 - X$ . . . . .	201,00	755	948	—	—	—
4	$NO_2 - C_6 H_4 - X$ . . . . .	9710	57	6678	—	210	11083
5	$H_2 N - C_6 H_4 - X$ . . . . .	792	328	14090	—	5465	33205
6	$H_3 C - O - C_6 H_4 - X$ . . . . .	—	—	—	—	—	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	$C_6 H_5 X$ . . . . .	1,00	7
2	$C_6 H_6 X_6$ . . . . .	8000	—
3	$C_7 H_{13} X$ . . . . .	26574	—
4	$\alpha - C_{10} H_7 X$ . . . . .	—	36
5	$C_{14} H_8 X_2$ . . . . .	—	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. ( $CH_3 - C_6 H_{10} - cl$ ) приблизительно в 3000 раз активнее чем в толуолах.

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

%





