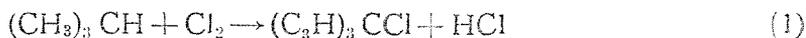


ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА НАПРАВЛЕНИЕ И СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Б. В. ТРОНОВ

Одним из основных положений разработанной великим русским органиком А. М. Бутлеровым теории химического строения является положение о взаимном влиянии атомов в молекулах. Свойства каждого атома в молекуле зависят от природы этого атома, от природы, числа и типа связи атомов, непосредственно с ним соединенных, а также от состава и строения всей молекулы в целом. Все атомы в молекуле влияют друг на друга.

Сам А. М. Бутлеров, его ученик В. В. Марковников и многие другие химики установили ряд конкретных правил, говорящих о том, как именно влияют друг на друга определенные атомы в тех или иных органических соединениях. Бутлеров и Марковников выяснили, например, что при галогенировании предельных углеводородов легче всего замещаются водороды тех звеньев, где меньше всего водородных атомов:



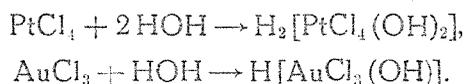
Согласно известному правилу Марковникова при действии кислот на не предельные углеводороды водород кислоты присоединяется к более гидrogenизированному углеродному атому, а галоген или другой кислотный остаток—к менее гидrogenизированному:



В химии ароматических соединений большое значение имеют правила замещения, говорящие о влиянии заместителей, которые стоят при углеродных атомах бензольного кольца, на направление дальнейших реакций замещения, и так далее. Все эти правила раньше были чисто эмпирическими; теперь они находят объяснение с точки зрения электронных и волновых представлений о строении атомов и молекул. Новые теории позволяют также расширить известные раньше правила и делать новые предсказания о ходе реакций.

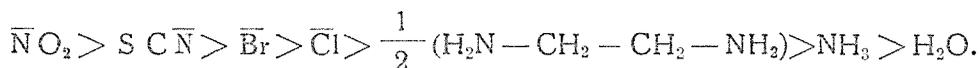
В общем достигнуты уже большие успехи в конкретизации положения о взаимном влиянии атомов. Однако эти успехи в органической химии относятся почти исключительно к соединениям валентным. Комплексные органические соединения в этом отношении еще очень мало затронуты исследованием. В неорганической химии мы знаем много примеров, показывающих, как сильно меняются иногда свойства какого-нибудь атома в молекуле под влиянием комплексного присоединения к другим атомам той же молекулы. У слабых кислот, анион которых комплексно присоединяется к солям тяжелых металлов, происходит резкое усиление кислотности. Например, очень слабая кислота HCN с цианидами железа дает значительно более сильные кислоты $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Слабое основание $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с аммиаком переходит в более сильное основание $[\text{Cu}(\text{NH}_2)_4](\text{OH})_2$. Хлорная пла-

тина и хлорное золото, присоединяя воду, сообщают ей довольно сильную кислотность:



В комплексах хлорной платины с аммиаком, где молекулы NH_3 притягиваются к платине своим азотом, возрастает реакционная способность водородных атомов аммиака. Аммиакаты $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ и другие представляют уже не основания, а кислоты, по силе близкие к борной кислоте [2, 322].

Детально изучено влияние друг на друга аддендов, передающееся через центральный атом—комплексобразователь. И. И. Черняев [24] открыл закономерность транс-влияния, которая выражает зависимость взаимного влияния аддендов от их пространственного размещения. Оказалось, что влияют друг на друга, повышая или понижая реакционную способность, адденды, находящиеся в транс-положении, причем по силе этого влияния атомы (ионы) и группы атомов могут быть расположены примерно в такой ряд [2, 295]:



Предложены теоретические объяснения транс-влияния, основанные на электронной теории. Правило транс-влияния позволило объяснить и предсказать громадное число фактов и является чрезвычайно важной закономерностью, которая дает нам возможность в значительной мере управлять ходом реакций комплексных соединений. Благодаря этой закономерности, синтезированы многие такие соединения, какие раньше никак не удавалось получить.

Однако сказанное относится к неорганической химии. В органической химии мы не знаем таких общих правильностей (правило транс-влияния неприменимо к комплексам чисто органическим, т. е. образованным путем комплексного соединения только элементов—органогенов—углерода, водорода, кислорода и азота; эти комплексы имеют тетраэдрическое строение, т. е. в них нет цис- и транс-положений). Здесь мы имеем пока лишь отрывочные сведения, по вопросу о взаимном влиянии атомов в комплексных соединениях. Известно, что эфиры борной кислоты, соединяясь со спиртами, дают комплексы с весьма заметными кислотными свойствами:

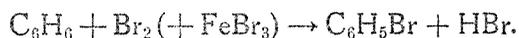


Более слабые кислоты образуются при соединении спиртов с алкогалогенидами алюминия:

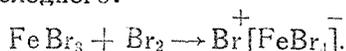


Приведенные примеры говорят о влиянии комплексобразования на кислотность определенной группы органических соединений. Что касается других свойств органических веществ, то мы тоже знаем здесь ряд случаев влияния комплексно присоединенных молекул или ионов на реакционную способность того или иного соединения. Этим влиянием несомненно объясняется действие катализаторов при многих процессах.

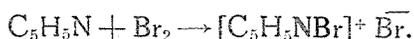
Хорошо известно, например, каталитическое действие галогенидов многих элементов при галогенировании органических соединений, особенно ароматических:



Вероятнее всего, при этом происходит комплексное присоединение катализатора к одному из углеродов бензольного ядра. Благодаря этому рыхляется связь углерода с водородом и водород легче замещается. Вполне возможно также комплексообразование катализатора с галогеном, что повышает активность последнего:

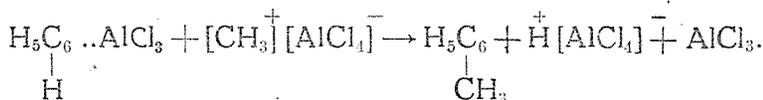


При бромировании бензола в присутствии пиридина несомненно действует именно последний фактор—образование комплекса брома с пиридином:



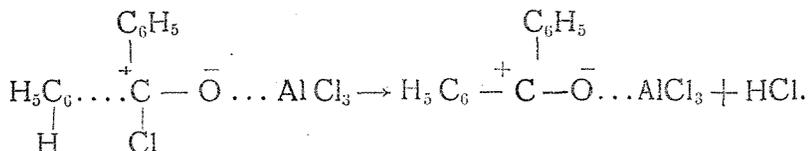
Активацию бензола пиридин не должен вызывать.

Аналогично галогенированию в присутствии FeBr_3 и тому подобных катализаторов протекают некоторые из реакций, объединяемых под названием синтеза Густавсона—Фриделя—Крафтса, именно алкилирование ароматических соединений. Здесь также вероятнее всего должно происходить комплексообразование и с бензольным кольцом ароматического соединения, и с другим реагентом. Потом два комплекса реагируют друг с другом:

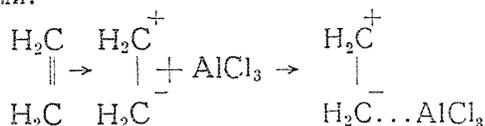


Серьезное новое доказательство давно высказанного предположения о промежуточном образовании комплексов типа $\text{R}^+[\text{AlCl}_4]^-$ дали опыты с мечеными атомами [8, 3]. Хлористый алюминий, содержащий радиоактивный хлор, был смешан с обычным AlCl_3 и приведен в соприкосновение с бензолом и третичным хлористым бутилом. Произошел полный обмен атомов хлора.

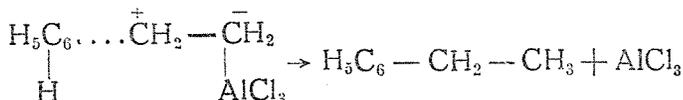
Иной механизм имеет ацилирование бензола хлорангидридами кислот, ангидридами, некоторыми сложными эфирами, но и здесь решающую роль играет комплексообразование. Например, в реакции бензола с хлористым бензоилом и AlCl_3 принимает участие комплекс хлорангидрида и хлористого алюминия. Этот комплекс присоединяется, тоже сначала комплексно, к углероду бензольного кольца, затем происходит выделение HCl и остается комплекс кетона с AlCl_3



Данную реакцию, строго говоря, нельзя считать каталитической, так как хлористый алюминий приходится брать в стехиометрическом отношении к хлорангидриду. Однако по механизму она аналогична алкилированию непредельными углеводородами:

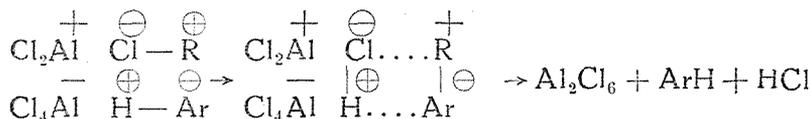


Дальше с бензолом:



Разница в том, что алкилбензолы не дают прочных комплексов с $AlCl_3$ и подобными ему реагентами.

В. В. Коршак и Н. И. Лебедев [3] при объяснении каталитического действия хлористого алюминия придают большое значение тому, что молекулы этого катализатора димерны. Эти авторы считают, что Al_2Cl_6 действует, как диполь, расшатывая, в случае алкилирования бензола галогеналкилами, с одной стороны, связь галогена с углеродом в молекуле RX , с другой стороны, связь водорода с углеродом в бензоле:

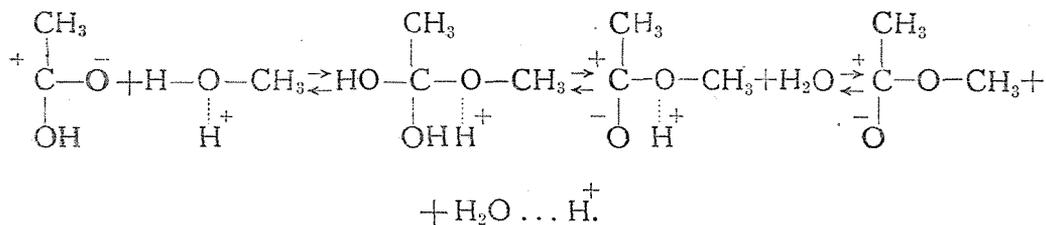


При алкилировании олефинами таким же образом поляризуется двойная связь в молекулах последних.

Надо заметить однако, что далеко не все катализаторы, применяемые при рассматриваемых реакциях, димерны. Например, пятихлористая сурьма, с мономерными молекулами, тоже оказывает сильное каталитическое действие. Интересный факт наблюдался при кинетическом исследовании реакции толуола с хлористым ацетилом в присутствии галогенидов многих элементов [26]. С пятихлористой сурьмой реакция начиналась сразу, в присутствии же хлористого алюминия процесс сначала шел очень медленно, потом скорость реакции резко возрастала. В то же время в присутствии уже готового HCl реакция идет с большой скоростью.

Не объясняется ли это тем, что как раз молекула Al_2Cl_6 сама по себе мало активна, а с выделяющимся хлористым водородом происходит распад с образованием $AlCl_3$ и $H[AlCl_4]$ или $2H[AlCl_4]$, которые собственно и являются сильными катализаторами?

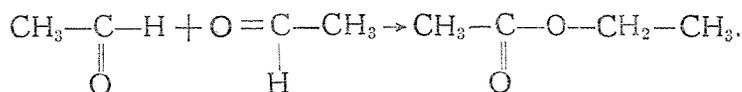
На промежуточном образовании комплексных соединений с катализатором, именно H -ионом, основаны этерификация спиртов слабыми кислотами в присутствии сильных и обратная ей реакция гидролиза сложных эфиров:



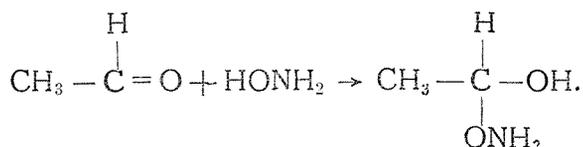
Под влиянием кислот, как катализаторов, идут реакции гидролиза простых эфиров, образования и гидролиза ацеталей и кеталей и др.

Каталитическими являются многочисленные реакции полимеризации и конденсации, причем очень часто надо считать несомненным образование промежуточных комплексных соединений. Например, при процессах полимеризации и конденсации альдегидов и кетонов катализаторами служат склонные к комплексообразованию ионы H^+ , OH^- , молекулы $ZnCl_2$ и подобных ему реагентов, ион CN^- при бензойной конденсации и т. д. При этом различных типов комплексообразующие катализаторы, например, ионы H^+ и OH^- , должны присоединяться к разным атомам реагирующих молекул, а это очень часто приводит к образованию разных продуктов. Так, искусный альдегид с кислотами или перекисями полимеризуется в паральдегид, со щелочами дает альдоль, а с алкоголятами алюминия происходит взаимное

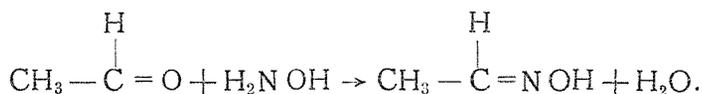
окисление—восстановление двух альдегидных групп с образованием сложного эфира:



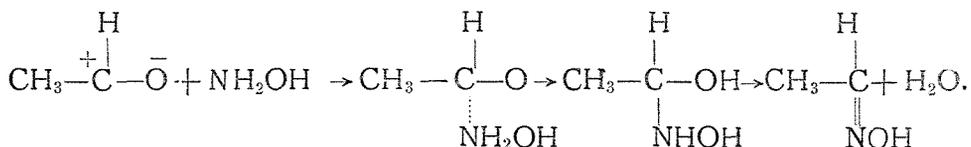
Характерный пример влияния комплексообразования на направление реакции представляют процессы конденсации альдегидов и кетонов с гидроксиламином, фенилгидразином и т. п. Если взять уксусный альдегид и NH_2OH , то как будто следует ожидать, что при разрыве двойной связи в карбонильной группе альдегида к кислороду его должен присоединиться наиболее подвижный водород молекулы гидроксилamina, а таким должен быть гидроксильный водород:



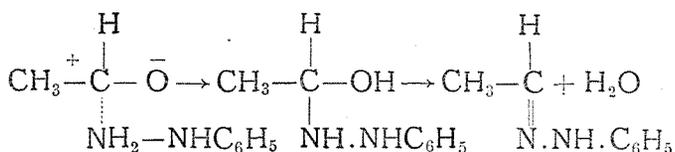
На самом деле уходят водородные атомы, сначала один, потом другой от азота. Получается оксим:



Объяснить это можно только комплексообразованием. Двойная связь карбонильной группы имеет полярный характер. Положительно заряженный углеродный атом притягивает неподеленную пару электронов азота молекулы NH_2OH . Возникшая комплексная связь переходит дальше в валентную, а один из водородных атомов, связанных с азотом, перескакивает к карбонильному кислороду. Затем выделяется вода за счет образовавшегося при углероде гидроксила и второго водорода, связанного с азотом:



В молекуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ водород группы NH должен быть наиболее реакционноспособным. Однако при взаимодействии с альдегидом или кетоном уходит не он, а водородные атомы группы NH_2 ; этот процесс тоже начинается с комплексного присоединения, а комплексно присоединяется к карбонильному углероду именно азот аминогруппы, имеющий более сильные основные свойства, т. е. более активную электронную пару:



Реакций, которые начинаются с образования непрочных комплексных соединений, можно насчитать в органической химии очень много. Чтобы лучше разобраться в этих реакциях, в частности, чтобы лучше овладеть

каталитическими процессами, основанными на образовании промежуточных комплексов, мы должны:

1. Выяснить электронный тип реакционной способности атомов и атомных групп, входящих в состав молекул изучаемых органических соединений, а также тип реакционной способности реагентов, которыми мы желаем действовать на изучаемые соединения, и катализаторов, ускоряющих или замедляющих реакцию.

2. Выяснить, как влияют на тип реакционной способности непосредственно реагирующих атомов и атомных групп другие части молекул взятых соединений.

Для предварительного суждения об электронном типе реакционной способности тех или иных атомов или атомных групп большое значение имеют теоретические соображения электронной и квантовой физики. Как будет дальше показано, эти соображения позволяют иногда объяснить странные на первый взгляд особенности в ходе реакций [20]. Более полное решение поставленных вопросов требует большой экспериментальной работы по физическому и химическому исследованию интересующих нас соединений. Существенную часть этой работы должно составить изучение процессов комплексообразования, притом простого комплексообразования, не осложняемого более глубокими изменениями в молекулах. Так для определения реакционной способности карбонильной группы в альдегидах и кетонах проводится, например, кинетическое исследование реакций их с гидроксиламином или фенилгидразином. Но эти реакции идут сложно, с промежуточными стадиями. Принципиально лучше было бы изучить сначала взаимодействие карбонильных соединений с третичными аминами (конечно, не ароматическими), где не может произойти ничего, кроме простого образования комплексов.

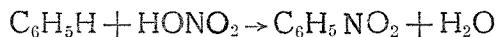
Определяя способность взятого вещества к комплексообразованию, можно брать в качестве второй составной части исследуемых систем самые разнообразные соединения, но наиболее надежные результаты должны получаться с соединениями, которые обладают реакционной способностью только одного типа [23]. К таким относятся амины с достаточно ясно выраженными основными свойствами; у них проявляется или во всяком случае сильно преобладает электронодонорная активность. К электронодонорам относятся и простые эфиры. Сильные кислоты, наоборот, являются типичными электроноакцепторами. Таковы же многие соединения бора, соли тяжелых металлов и др.

Томскими органиками предпринято систематическое исследование нескольких классов органических соединений на способность их к образованию комплексов с типичными неорганическими и органическими реагентами. Наряду с этими исследованиями изучаются такие отдельные процессы органического синтеза, при которых доказано или должно считаться вероятным комплексообразование. При изучении этих процессов учитывается возможность комплексообразования не только у самих органических соединений, но и между неорганическими веществами, что может очень сильно влиять на активность реагента по отношению к органическим соединениям.

Дальше приводятся результаты некоторых работ этой серии.

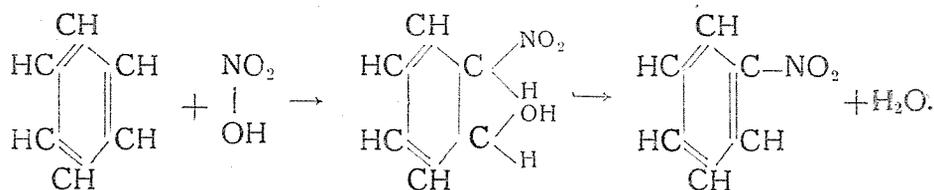
Нитрование ароматических соединений

Для объяснения реакции нитрования ароматических соединений предложено много разнообразных теорий. Понимание этой реакции в виде простого замещения водорода нитрогруппой:

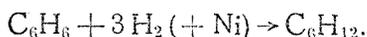


давно уже не удовлетворяет химиков. Долгое время пользовалась признанием теория Виланда, согласно которой нитрование, как и другие процессы

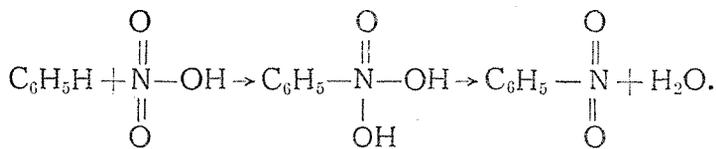
замещения, начинается с разрыва одной из двойных связей в бензольном ядре:



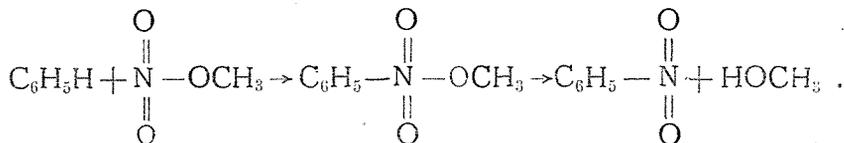
Против такого объяснения говорит то, что при нитровании бензола получается с очень хорошим выходом моонитробензол. Между тем после разрыва одной двойной связи образуется система с двумя двойными связями, которая должна быть очень нестойкой к дальнейшему действию азотной кислоты и других реагентов. Опыт показывает, что в тех случаях, когда действительно происходит разрыв двойных связей бензольного кольца, например, при гидрировании, озонировании, действии галогенов в условиях, способствующих присоединению, вслед за первой двойной связью очень легко рвутся и остальные две:



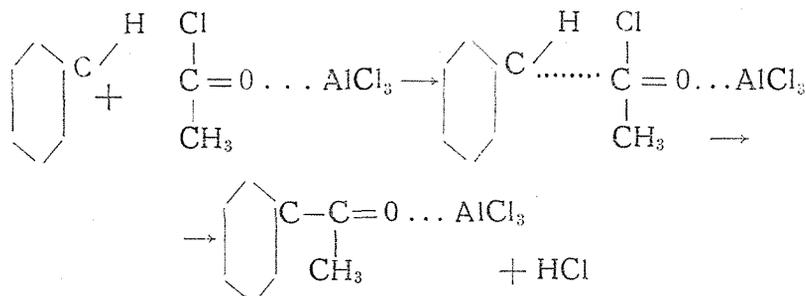
От указанного недостатка свободна предложенная мною [9] теория присоединения бензола к двойной связи азотной кислоты:

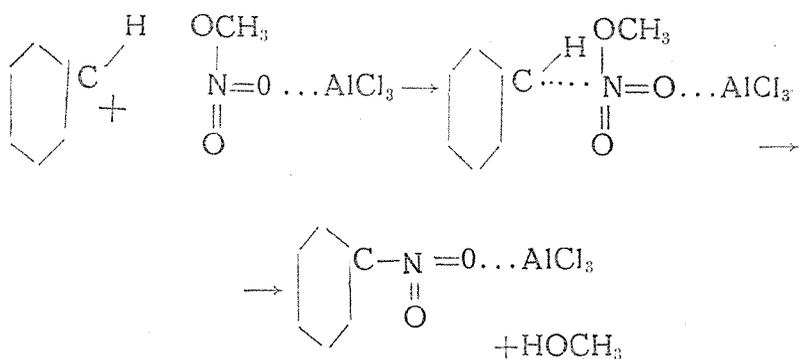


Однако и эта теория не могла объяснить некоторых фактов [10]. Как по теории Виланда, так и по моей первой теории, бензол должен нитроваться не только свободной азотной кислотой, но и ее эфирами:



На самом деле метилнитрат и этилнитрат не действуют не только на бензол, но и на значительно более активный ксилол и даже на анизол, если не прибавить еще катализатора. В присутствии хлористого алюминия нитрование идет очень легко [11, 22]. Этим реакция нитрования сложными эфирами примыкает к каталитическим синтезам Густавсона—Фриделя—Крафтса. Механизм реакции, надо думать, такой же, как механизм синтеза кетонов из бензола с хлорангидами:





Наиболее заметное различие в результатах процесса состоит в том, что нитрование сложными эфирами, например, этилнитратом, не требует прибавления хлористого алюминия в стехиометрическом отношении [22]. Но это различие не имеет принципиального характера; его надо объяснить, очевидно, малой устойчивостью комплекса нитробензола с хлористым алюминием.

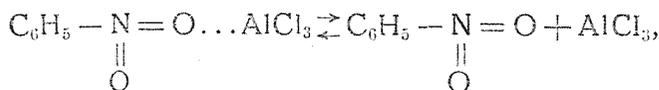
Для проверки приведенного здесь механизма реакции мы попытались выделить промежуточные комплексные соединения [20], прежде всего комплекс нитрата с AlCl_3 , затем тройное соединение с бензолом. Для этой цели растворили сначала хлористый алюминий в этилнитрате при температуре около -20° (смесь снега с NaCl). От полученного бесцветного раствора отогнали в вакууме избыток нитрата. Оставшееся почти белое твердое вещество проанализировали на алюминий и хлор. Анализ указал на значительное разложение с выделением HCl . Было замечено также выделение окислов азота. Впрочем некоторая часть активного комплекса сохранилась и через несколько часов. Прибавление бензола дало малиновый раствор, который потом обесцветился и после обычной обработки дал нитробензол.

Аналогичный опыт был проведен с хлорным оловом—катализатором такого же типа, как AlCl_3 , но более слабым. Раствор SnCl_4 в этилнитрате при выпаривании в вакууме тоже разлагается, но с выделением хлорного олова. При смешении этого раствора тоже появилась малиновая окраска, а потом из смеси был выделен нитробензол. При прибавлении к этилнитрату третьего испытанного нами катализатора—пятихлористой сурьмы сразу произошел взрыв. Если же прилить SbCl_5 к смеси бензола с этилнитратом, то, как и в предыдущих случаях, появляется малиновое окрашивание и дальше из смеси можно выделить нитробензол. Когда мы предварительно разбавили пятихлористую сурьму и этилнитрат четыреххлористым углеродом, то при смешении этих растворов, тоже при температуре около -20° , выпало темносинее тяжелое масло, которое можно было очистить от избытка нитрата новыми порциями CCl_4 . С бензолом это масло дало красный раствор, а при дальнейшей обработке—нитробензол. Выход последнего повышается, если добавить еще этилнитрата. Темное масло, очевидно, представляет комплекс $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONO}_2$ с SbCl_5 . Анализ этого соединения не удалось произвести. Тройное соединение с бензолом не удалось даже выделить.

Результаты всех описанных опытов позволяют с уверенностью сказать, что при нитровании бензола эфирами азотной кислоты в присутствии хлоридов алюминия, олова и сурьмы сначала образуются непрочные соединения этих хлоридов со сложными эфирами. Комплексная природа этих промежуточных продуктов не доказана непосредственно, но очень вероятна. За это говорит в частности легкий распад оловянного комплекса на компоненты.

Двойные соединения могут реагировать с бензолом, вероятно, тоже с образованием комплексов. Заканчивается процесс образованием комплекса

нитробензола с галогенидом металла. Эти комплексы довольно легко распадаются:



благодаря чему выход нитробензола на взятое количество хлорида значительно превышает 100%. При AlCl_3 максимальный выход у нас достигал 129%, при SbCl_5 выход был до 205%, при FeCl_3 —197%.

Нитрование бензола самой азотной кислотой идет без прибавления каких-либо катализаторов, т. е. не в таких условиях, как проходят другие реакции замещения. Это наводит на мысль, не является ли здесь катализатором сама HNO_3 . Такое предположение подтверждается следующими фактами:

а) кинетическое изучение реакции нитрования бензола показало [28], что эта реакция бимолекулярна по отношению к азотной кислоте;

б) согласно результатам опытов, сделанных в нашей лаборатории А. М. Петровой, затем А. Н. Кривошея, при разбавлении HNO_3 бензолом скорость расходования кислоты уменьшается. Ставя опыты в одинаковых условиях температуры и времени (приливание HNO_3 к бензолу в течение двух часов при охлаждении снегом, затем получасовое нагревание до 70°), А. М. Петрова получила выход нитробензола при молекулярном отношении $\text{C}_6\text{H}_6 : \text{HNO}_3 = 0,5 - 81,6\%$ максимально возможного; при отношении 1:1—46,8%; 2:1—36,4%; 4:1—25,3%; 8:1—9,0%.

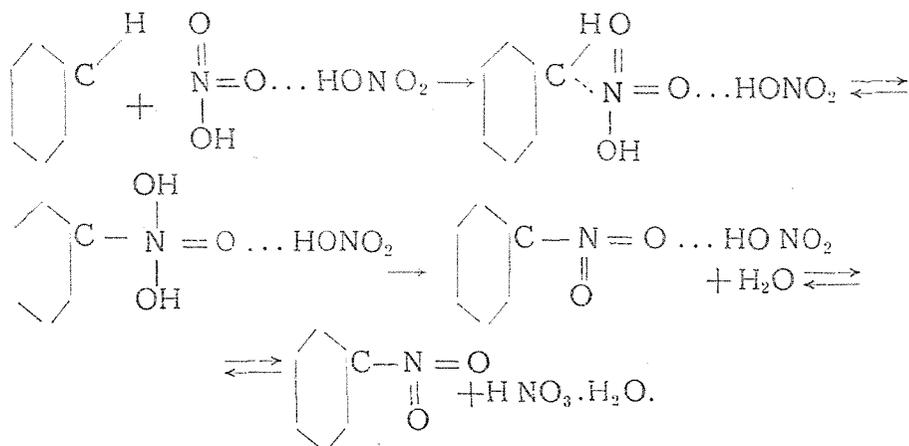
Такой странный на первый взгляд факт можно объяснить тем, что собственно нитрующим реагентом является не молекула, а какой-то продукт взаимодействия двух (или большего числа) молекул, например, димер $(\text{HNO}_3)_2$, причем реакция образования димера обратима:



Естественно, что разбавление кислоты каким-нибудь растворителем, в том числе бензолом, должно сдвигать равновесие в сторону распада на отдельные молекулы.

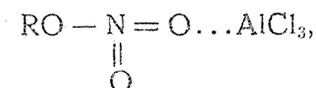
Найдено, кроме того, что при большом избытке бензола меняется и направление реакции. Образуется значительное количество щавелевой кислоты, т. е. мономер HNO_3 является окислителем, а не нитрующим средством. Даже при толуоле, когда был взят большой избыток последнего, наблюдалось появление щавелевой кислоты, вместе с нитротолуолом, бензойной кислотой и пара-нитробензойной кислотой.

Приняв, что азотная кислота, именно вторая ее молекула, сама является катализатором нитрования, я пришел к следующему объяснению хода этой реакции [16]:



Две молекулы HNO_3 образуют комплексный димер с водородной связью, который присоединяется, тоже комплексно, к одному из углеродных атомов бензольного кольца. Комплексная связь углерода с азотом переходит затем в валентную, а водород перемещается к одному из кислородных атомов азотной кислоты. Дальше из двух гидроксильных выделяется молекула воды. Конечным продуктом является комплекс нитробензола с HNO_3 , обратимо разлагаемый водой. Кинетическим анализом системы нитробензол—азотная кислота [12] доказано существование даже двух комплексных соединений: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$.

Эфиры азотной кислоты, у которых нет активного водорода, не могут образовать нитрующих димеров и потому не действуют на бензол. С катализатором типа хлористого алюминия образуются комплексы

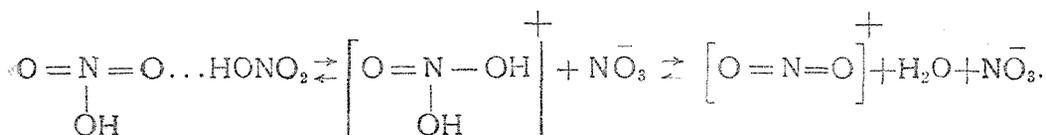


реагирующие с бензолом аналогично димеру

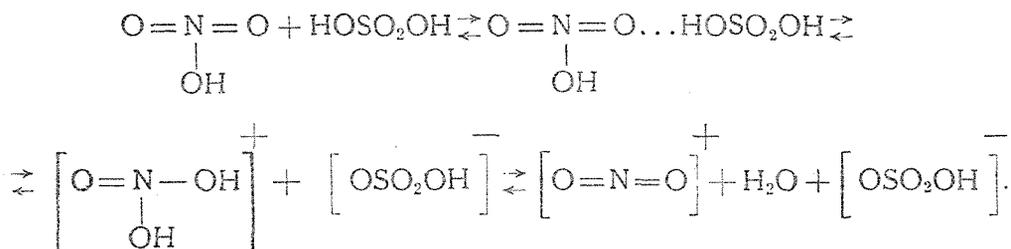


В последующих работах других авторов учитывается электролитическая диссоциация димера азотной кислоты с образованием катиона нитрацидия

H_2NO_3^+ и, наконец, возникновение катиона нитрония NO_2^+ , который вполне может получиться в результате дегидратации нитрацидия:



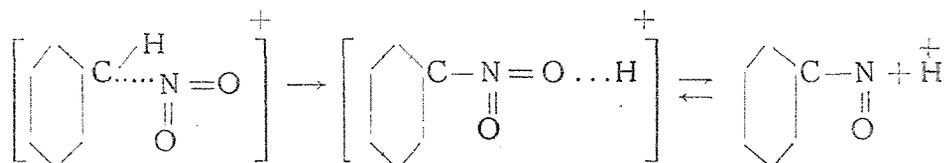
Нитрониевый катион в современной литературе [5] считают главным нитрующим реагентом при действии на бензол концентрированной HNO_3 или серноазотной нитрующей смеси, где должны происходить такие же процессы комплексобразования, электролитической диссоциации и дегидратации:



или, может быть, из двух молекул HNO_3 и одной молекулы H_2SO_4 обра-

зуются ионы NO_2^+ и SO_4^{2-} . Катион NO_2^+ присоединяется опять комплексно к бензолу. Затем комплексная связь переходит в валентную (неподеленная пара электронов углерода полярной формы бензола начинает дви-

гаться вокруг обоих атомных ядер—углерода и азота), а водород переходит к кислородному атому:

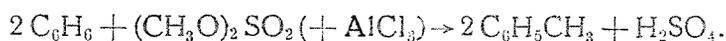
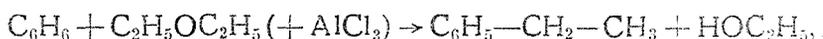
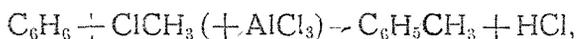


Комплекс нитробензола с протоном представляет катион ионизированного комплекса $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HNO}_3$.

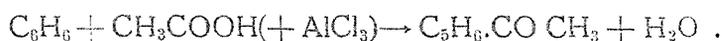
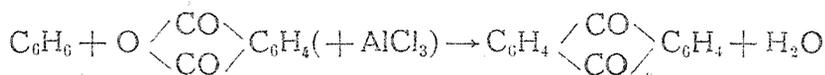
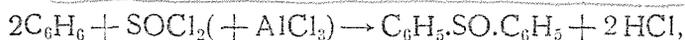
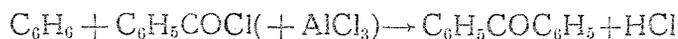
Не возражая против нитрониевой схемы реакции, я считаю, однако, не решенным вопрос, не могут ли нитровать бензол также и нитрацидий, и может быть, прямо комплекс $(\text{HNO}_3)_2$. Этот димер по своему строению аналогичен комплексам эфиров азотной кислоты с хлористым алюминием, а такие комплексы, повидимому, действуют на бензол сразу, без образования литрония. На это указывает цвет промежуточного соединения, которое возникает при приливания бензола,—малиновый, а не красно-бурый, как бывает при смешении бензола с концентрированной азотной кислотой.

Синтезы Густавсона—Фриделя—Крафтса

Синтетические методы, объединяемые под названием реакции Фриделя—Крафтса, а правильное—Густавсона—Фриделя—Крафтса, основаны на действии определенной группы катализаторов, из которых наиболее обычным является хлористый алюминий. Основные направления этих синтезов—алкилирование и ацилирование. Алкилирование ароматических соединений производится с помощью галогеноорганических соединений, непредельных углеводородов, простых эфиров, некоторых сложных эфиров:



Ацилирование идет с галогенангидридами, ангидридами, свободными кислотами (трудно), некоторыми сложными эфирами:



Сюда же надо отнести нитрование бензола эфирами азотной кислоты в присутствии тех же катализаторов.

Для объяснения происходящих при этих синтезах реакций предлагалось много теорий, ни одна из которых не получила общего признания. Причиной этого надо считать главным образом разнообразие процессов, объединяемых общим названием. Общим для всех этих процессов является применение таких катализаторов, которые известны, как весьма активные комплексо-

образователи электроноакцепторного типа. Сюда относятся AlCl_3 , FeCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , BF_3 , HF , H_2SO_4 [13] и др.

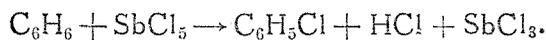
Все рассматриваемые реакции несомненно начинаются с комплексного присоединения катализатора или к бензолу (вообще к ароматическому соединению; некоторые соединения других классов тоже способны к аналогичным реакциям, но при них синтезы идут хуже) или к действующему на бензол реагенту. Комплекс этого реагента с катализатором иногда присоединяется к бензолу, иногда вступает в другое взаимодействие с бензолом, причем молекула C_6H_6 в свою очередь должна быть активирована, повидимому, второй молекулой катализатора.

Предположение о двойной активации при многих процессах алкилирования подтверждается следующими фактами:

1. При алкилировании бензола некоторыми реагентами приходится брать количество хлористого алюминия большее, чем молекула на молекулу алкилирующего реагента. Иначе реакция идет не с меньшим выходом, как можно было бы ожидать, а совсем не идет. Об этом есть указания и в литературе [7, 680]. К какому же результату привели поставленные нами опыты, например, с диэтиловым эфиром и с этилацетатом [27]. Когда мы брали на 1 моль простого или сложного эфира $1/2$ моля хлористого алюминия, этилбензола совсем не удалось получить.

2. При действии на бензол алкилгалогенидов в присутствии SnCl_4 , AlCl_3 и многих других металлгалогенидов последние могут добавляться в очень небольших количествах, повидимому, благодаря тому, что органические галогениды здесь дают весьма непрочные комплексные соединения. Непрочные же комплексы образуются с бензолом и его гомологами, а также с выделяемыми при реакции галогеноводородами. Поэтому активация бензола и галогенопроизводного происходит беспрепятственно.

Интересные результаты, имеющие большое значение для выяснения механизма реакций, происходящих при этих синтезах, дало применение пятихлористой сурьмы SbCl_5 отличается от всех применяемых при реакции Густавсона—Фриделя—Крафтса катализаторов тем, что легко отдает два атома хлора. Пятихлористая сурьма сама по себе энергично действует на бензол, давая хлорбензол и треххлористую сурьму:

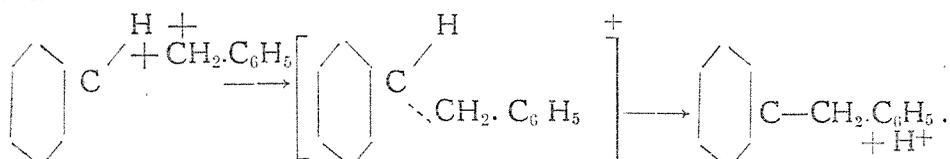


Когда мы прибавляли SbCl_5 к смеси бензола с этилнитратом или с бензилхлоридом, содержащей 2 моля бензола на 1 моль другого реагента, то хлорирования бензола не наблюдалось, т. е. пятихлористая сурьма сразу вступала во взаимодействие с нитратом или хлорангидридом. Возникшие комплексы реагировали дальше с бензолом, который не требовал, следовательно, никакой дополнительной активации.

При прибавлении SbCl_5 к смеси бензола с хлористым, бромистым или иодистым бутилом тоже совсем не было хлорирования бензола, но не было и алкилирования. Значит, молекула SbCl_5 сразу дает комплекс с $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ и др., но этот комплекс с одной стороны, не может сам реагировать с неактивированным бензолом, с другой стороны, более стоек, чем комплекс хлористого бутила с хлористым алюминием и не освобождает заметного количества SbCl_5 . Впрочем, при малой прочности комплекса надо было бы ожидать не алкилирования, а хлорирования, так как пятихлористая сурьма энергично реагирует с бензолом.

Поставленные опыты с молекулярными отношениями SbCl_5 и $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, равными 0,95:1 и 1,3:1 показали, что в первом случае хлорирования почти не было, во втором оно прошло в довольно значительных размерах (31% на избыточное количество SbCl_5 по сравнению с комплексом $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_5$). Алкилирования не наблюдалось.

В опытах с хлористым бензилом, даже при молекулярном отношении $C_6H_6 : C_6H_5CH_2Cl : SbCl_5 = 1 : 0,125 : 0,025$, т.е. при большом избытке органического галогенида, был получен дифенилметан с выходом до 47,5% [14]; много образовалось также высших продуктов конденсации, главным образом дибензилбензолов. Этот факт нельзя объяснить малой прочностью комплекса C_7H_7Cl с $SbCl_5$, так как в таком случае произошло бы хлорирование бензола. Остается предположить, что радикалкатион бензил, возникающий при электролитической диссоциации комплекса $C_7H_7Cl \cdot SbCl_5$, сам оказывается достаточно активным, чтобы притянуться к молекуле бензола и вытеснить протон:



К новым результатам привело сравнение действия $AlCl_3$, $SbCl_5$ и $FeCl_3$ на реакцию бензола с таким типичным ацилирующим реагентом, как C_6H_5COCl . Проведенные А. М. Петровой опыты с различными количествами катализаторов показали, что при хлористом алюминии выход бензофенона, действительно, не превышает граммoleкулы на затраченную граммoleкулу $AlCl_3$, но в присутствии пятихлористой сурьмы и хлорного железа выход при расчете на катализатор может быть много больше, достигая приблизительно 300%

Таблица 1

C_6H_6 моли	C_6H_5COCl моли	Катализатор моли	Выход в % на C_6H_5COCl при			Выход в % на катализатор при		
			$AlCl_3$	$SbCl_5$	$FeCl_3$	$AlCl_3$	$SbCl_5$	$FeCl_3$
2	0,5	0,5	92,5	78,9	92,1	92,5	78,9	92,1
2	0,5	0,25	32,4	53,0	78,2	65,4	106	158
2	0,5	0,125	19,35	71,1	38,7	80,4	284,4	154,2
2	0,5	0,06	6,9	35,4	39,4	42,9	283	316,8
2	0,5	0,03	3,9	9,6	19,4	10,9	157	311

При пятихлористой сурьме и хлорном железе реакция является, следовательно, истинно каталитической. Допускать какое-нибудь различие в механизме синтеза нет оснований, особенно если сравнивать хлориды алюминия и железа, которые оба бимолекулярны. Разница в результатах может быть объяснена различной прочностью комплексов кетона с катализаторами.

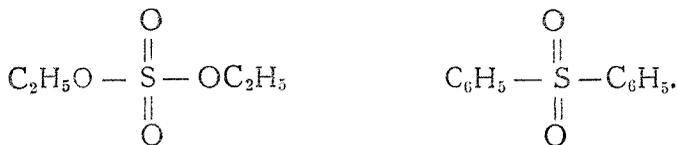
Особенное внимание мы обратили на реакцию бензола со сложными эфирами. Эти соединения могут или алкилировать или ацилировать ароматические соединения, причем направление реакции определяется главным образом составом и строением эфира. Для выяснения причин, способствующих протеканию той или иной реакции, были поставлены опыты с большим числом эфиров минеральных и органических кислот [7]. В отличие от опытов многих других исследователей, у нас катализаторы брались в количествах, не превышающих одной молекулы на каждую эфирную группу. Температурные условия также были довольно мягкие—6 часов нагревания на водяной бане. Мы стремились не к получению возможно большего выхода продукта, а поставили себе целью точнее выяснить механизм процессов, в частности проверить предположение о двойной активации при алкилирующих реагентах.

Результаты опытов с этилнитратом и диэтилсульфатом подтвердили то, что было найдено в прежних работах нашей лаборатории [11,12]. При этилнитрате происходило только нитрование, т. е. ацилирование. Образование этилбензола совершенно не удавалось обнаружить. Из взятых хлоридов металлов лучшими катализаторами оказались здесь AlCl_3 и SbCl_5 , причем их можно брать в значительно меньших количествах чем молекула на молекулу. Выход нитробензола достигал 81% с AlCl_3 и 83,6% с SbCl_5 , если считать на нитрат. Менее активным катализатором является SnCl_4 и совсем не действовал ZnCl_2 . С диэтилсульфатом прошло только алкилирование и только под влиянием хлористого алюминия. FeCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_5 , BiCl_3 оказались совершенно неактивными.

Чем объяснить разницу в направлении реакций при нитратах и сульфатах? HNO_3 и H_2SO_4 представляют кислоты почти одинаковой силы, и как будто следовало ожидать, что их эфиры будут реагировать в одном направлении. Однако по законам квантовой физики электронное строение молекул $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ и ${}_2\text{SO}_2$ должно быть различным. Азот не может быть пятиквалентным. В сложных эфирах азотной кислоты, как и в нитросоединениях, он должен быть четырехквалентным положительным, т. е. одна из двойных связей азота с кислородом должна быть полярной:

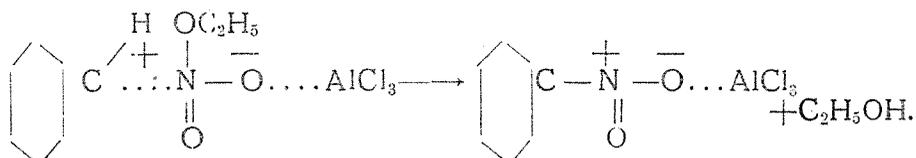


Сера находится в следующем ряду периодической системы. Она вполне может быть шестиквалентной, на что указывают и факты, хотя бы существование шестифтористой серы SF_6 , обладающей свойствами типичного ковалентного соединения. Следовательно, в молекулах эфиров серной кислоты, а также в сульфонах, двойные связи серы с кислородом вполне могут быть ковалентными:

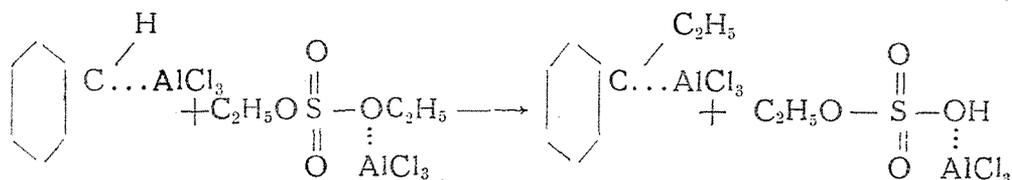


На ковалентное строение сульфонов указывают физические свойства их [6] и малая способность к образованию комплексов, в то время как нитросоединения принадлежат к лучшим комплексообразователям органической химии [23].

Различие в электронном строении алкилнитратов и диалкилсульфатов заставляет думать, что и с катализаторами, например, с AlCl_3 , они должны реагировать по-разному. У этилнитрата наиболее сильным электронодонором должен быть кислородный атом, полярно связанный с азотом. У диэтилсульфата такого кислорода нет и вполне возможно образование комплекса с эфирным кислородом. Первый комплекс присоединяется к углероду бензола атомом азота, положительный заряд которого усилен присоединением катализатора. Далее пойдет реакция нитрования:



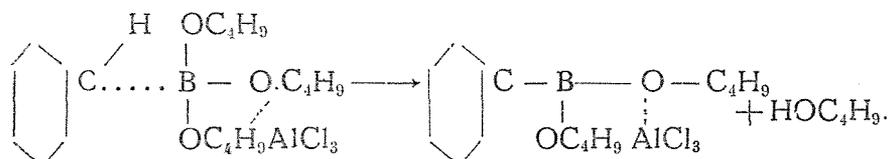
У сульфатного комплекса просто расшатается связь углерода с кислородом, что приведет дальше к алкилированию бензола, молекула которого тоже должна быть активирована катализатором:



и так далее.

Комплекс диэтилсульфата с хлористым алюминием, повидимому, мало прочен. Это видно из того, что даже при 0,5 моля AlCl_3 на моль сложного эфира имело место алкилирование бензола, хотя и с небольшим выходом: 17% этилбензола и 10,9% диэтилбензолов.

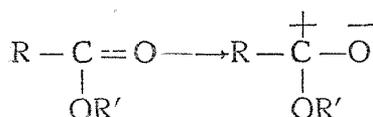
Высказываемые соображения подтверждаются результатами опытов с эфирами других минеральных кислот. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, у которого атом кремния не должен проявлять большой активности в реакциях комплексообразования, дал с бензолом AlCl_3 только этилбензол. $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, имеющий, вероятно, тоже ковалентную двойную связь P с O, тоже оказался алкилирующим бензол реагентом. Однако опыты с $\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ привели к ацилированию. Получилась дифенилборная кислота. Это надо объяснить тем, что атом бора создает в свободном углу тетраэдра сильное положительное поле [2, 424]. Поэтому комплекс трибутилбората с AlCl_3 притягивается к углероду бензольного кольца:



Так же может присоединиться сначала комплексно, потом валентно, второе бензольное кольцо. Получится эфир дифенилборной кислоты $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$; омыление последнего дает свободную кислоту.

Интересно, что диэтил сульфат в противоположность этилнитрату действовал на бензол только в присутствии хлористого алюминия. Отсутствие реакции при SnCl_4 или SbCl_5 можно было бы объяснить тем, что в случае бензола и диэтилсульфата катализатором является удвоенная молекула хлористого алюминия Al_2Cl_6 . Однако опыт с хлорным железом, существующим тоже в димерной форме Fe_2Cl_6 , дал отрицательный результат. Возможно, что хлорид алюминия просто является более сильным комплексообразователем или, может быть, только он, присоединившись к эфирному кислороду сульфата, достаточно расшатывает связь этого кислорода с алкилом.

С метиловым эфиром бензолсульфакислоты, как и следовало ожидать, прошло только алкилирование бензола. При эфирах карбоновых кислот теоретически можно ожидать и алкилирования, и ацилирования, так как карбонильная группа может переходить форму с полуполярной связью:

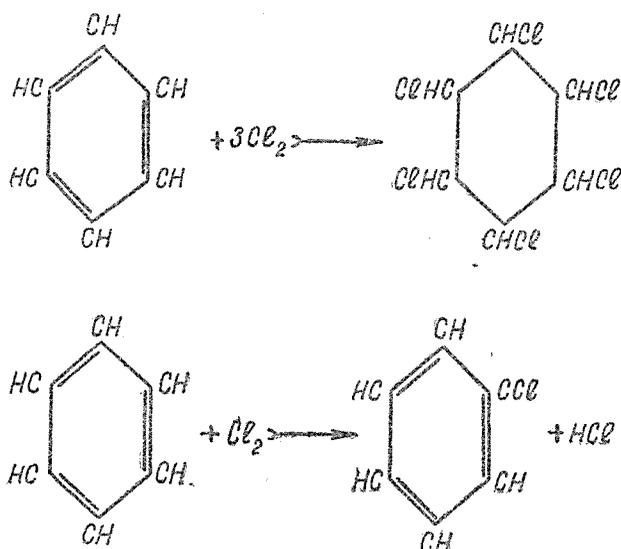


при AlI_3 —11,2%; не прошла реакция с $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $ZnBr_2$. Разница между бензиловыми эфирами и эфирами, имеющими предельные радикалы, иногда может быть обусловлена меньшей прочностью комплексов, содержащих радикалы $C_6H_5CH_2$ (хотя, как уже было сказано, эта причина не может объяснить результаты опытов с пятихлористой сурьмой).

Благодаря этому, только часть катализатора связывается эфиром; другая часть может активировать бензол. То же обстоятельство может иметь значение при упомянутых выше этиловых эфирах галогензамещенных и цианзамещенных кислот, а также дикарбоновых кислот. Галогены группы CN и $COOR$ имеют электроотрицательный характер и должны ослаблять электронодонорную активность эфирного кислорода, т. е. способность его к комплексообразованию с $AlCl_3$ и т.п.

Галогенирование ароматических соединений

Галогены действуют на ароматические соединения в разных направлениях. С хлором или бромом бензол вступает в реакции присоединения или замещения:



Первому направлению галогенирования способствуют свет и сода, а также отсутствие катализаторов, ускоряющих процесс замещения. Как выяснено нашими исследованиями, действие соды состоит в том, что она нейтрализует выделяющийся при замещении галогеноводород. Повидимому, сам по себе бензол реагирует с хлором или бромом в двух направлениях, причем преобладает присоединение галогена, замещение же первоначально идет в ничтожных размерах. Однако накапливающийся галогеноводород принадлежит к катализаторам, ускоряющим дальнейшее замещение. Это непосредственно доказано опытами Н. И. Оранского [18] и Л. А. Першиной [19]. Доказано также, что вода, тоже поглощающая галогеноводороды, направляет реакцию бензола с бромом исключительно в сторону образования гексабромциклогексана, причем общее расходование брома замедляется.

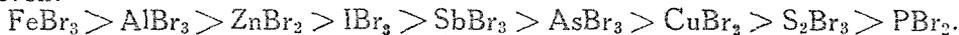
Как было указано выше, замещение водородных атомов при бромировании и хлорировании бензола идет в присутствии тех же катализаторов, как и синтеза Густавсона—Фриделя—Крафтса. Катализатор, например, $FeBr_3$ при бромировании в присутствии железа, присоединяется комплексно к углероду бензойного кольца и расшатывает связь этого угле-

рода с водородом. Возможно, что при этом происходит за счет второй молекулы катализатора и активация галогена, благодаря образованию комплекса $\overset{+}{\text{Br}}[\text{Fe}\overset{-}{\text{Br}}_4]$. Активация бензольного кольца при хлорировании и бромировании не является необходимой, так как бромирование бензола можно вести и в присутствии пиридина. При этом можно допустить только комплексообразование галогена с пиридином. В возникающем комплексе $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}]^+\text{Br}^-$ один атом галогена входит в состав катиона, что повышает его реакционную способность.

При бромном железе, пиридине и многих других катализаторах реакция имеет гомогенный характер, но бромирование бензола ускоряют и некоторые вещества, совершенно нерастворимые в нем. В нашей лаборатории определена скорость бромирования бензола в присутствии многочисленных катализаторов, причем последние, в порядке убывающей скорости реакции, располагались так: Fe, Zn, Bi, Hg, Te, Cu, Cd, Pb, Mg, I, $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$, Co, Mn, Al, Sb, Sn, Ni, As, P, S, Se, CaCl_2 , без катализаторов, Ag, SiCl_4 , CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, H_2O , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$.

Взятые простые вещества с бромом должны были превращаться в бромиды, которые, вероятно, и служили собственно катализаторами; серебро замедляло бромирование, очевидно, благодаря удалению бромистого водорода.

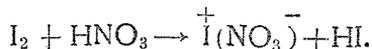
Особенно интересно здесь сильно ускоряющее действие цинка, который вполне может быть рекомендован для проведения бромирования бензола в лабораториях органического синтеза. По своей активности цинк у нас далеко превосходил даже алюминий. Однако при проведении опытов с готовыми бромидами некоторых элементов мы получили другой ряд активностей:



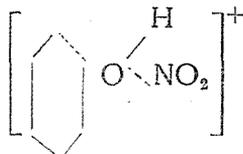
Бромид цинка теперь заметно уступал бромному железу и бромистому алюминию. Оказалось, кроме того, что FeBr_3 и AlBr_3 во взятых нами количествах (молекулярное отношение $\text{C}_6\text{H}_6:\text{Br}_2$: катализатор равно 2:1:0,01) целиком растворялись в реакционной смеси, а бромистый цинк оказался совершенно нерастворимым. С FeBr_3 и AlBr_3 мы имели, следовательно, гомогенный катализ, с ZnBr_2 гетерогенный, причем катализаторы сходны друг с другом по составу и строению. Можно думать, что у ZnBr_2 возникают такие же комплексные связи бензола и брома с ионом металла, хотя этот ион остается в кристаллической решетке.

То, что готовый ZnBr_2 занял в ряду катализаторов более низкое место, чем металлический цинк, обусловлено, вероятно, различной величиной зерен. Цинк брали в виде пыли, т. е. в очень тонком измельчении, кусочки бромида, в возможно, были более крупными.

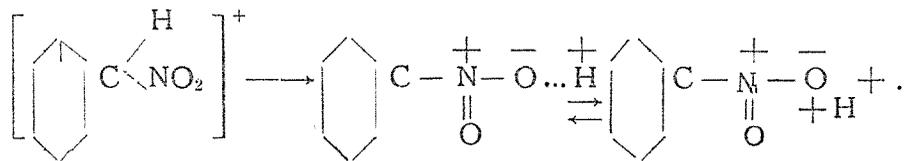
Труднее всего ввести в молекулу бензола наименее активный из галогенов иод. Прямое иодирование самого бензола, его гомологов и многих производных требует особенно сильной активации, причем одновременной активации и галогена, и бензольного кольца. Такая двойная активация лучше всего достигается с помощью дымящей азотной кислоты, как указано в литературе [4], или нитрующей смеси по методу, разработанному в нашей лаборатории [17]. Иод активируется, по видимому, благодаря переходу в состояние катиона:



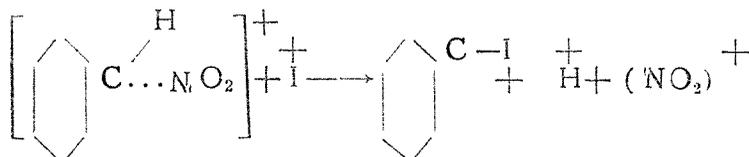
В то же время азотная кислота активирует и бензол. Если принять нитрониевую схему нитрования, то сначала должен получиться комплекс:



Такой комплекс с большей или меньшей скоростью переходит в нитросоединение, т. е. неподеленная пара электронов бензольного углерода начинает двигаться вокруг обоих атомных ядер углерода и азота, комплексная связь переходит в ковалентную. Вслед за этим протон перемещается к одному из кислородных атомов нитрогруппы:



Переход комплексной связи атомов углерода и азота в ковалентную происходит с определенной скоростью, различной для разных соединений. Если эта скорость не очень велика и в растворе присутствует какой-нибудь реагент, способный заместить водород с расшатанной связью, например, активированный галоген, то вполне может произойти замещение водорода галогеном, пока комплекс еще не успел перегруппироваться в нитросоединение, после чего комплексно связанный нитроний оторвется в неизменном виде:



Скорость перехода нитрониевого комплекса в нитросоединение зависит от активности электронов углеродного атома. Наиболее сильный отрицательный заряд, т. е. наиболее активную электронную пару имеют пара-звенья (в меньшей степени ортозвенья) ароматических аминов и фенолов. В соответствии с этим фенол при действии азотной кислоты в присутствии иода главным образом нитруется, а не иодируется. У нафталина с несколько меньшими отрицательными зарядами тоже преобладает нитрование. Сам бензол по преимуществу иодируется, но частично и нитруется. Производные бензола с сильно дезактивирующими, т. е. с метаориентирующими, заместителями должны практически нацело иодироваться. Следовательно, для таких соединений метод иодирования в присутствии азотной кислоты или нитрующей смеси должен давать лучшие выходы и более чистые иодпроизводные.

Мы выбрали для исследования прежде всего бензойную кислоту, так как продукт ее иодирования—метаиодбензойная кислота находит практическое применение. Проведя большое число опытов иодирования бензойной кислоты в присутствии серноазотной нитрующей смеси, мы разработали методику, позволяющую получать метаиодбензойную кислоту с выходом до 75% теоретического. Метод этот надо считать лучшим из всех существующих. Интересно, что ни в одном из 44 опытов не было получено заметных количеств нитропроизводных.

Иодирование бензольного альдегида в тех же условиях привело тоже к метаиодбензойной кислоте. Однако иодирование с прибавлением еще карбамида (для разрушения окислов азота, которые должны окислять альдегидную группу) дало возможность приготовить и метаиодбензойный альдегид, хотя с выходом только в 20—25%.

Нитробензол проиодировался в мета-иоднитробензол.

Иодирование бензола в измененных по сравнению с прежними опытами условиях позволило получить иодбензол, свободный от нитробензола. Выход достигал 80% теоретического. Здесь очень важно брать возможно

меньше азотной кислоты. Проиодирован также толуол, с общим выходом орто и пара-иодтолуолов до 95% (пара-иодтолуол выделен в количестве 70%). Иодбензол дал 55% пара-диодбензола и около 20% масла, состоявшего главным образом из орго-диодбензола. Из пара-нитротолуола получено 70% иоднитротолуола.

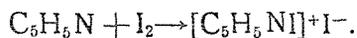
Описанный метод галогенирования позволяет получать также хорошие выходы бромпроизводных, но попытки прохлорировать бензойную кислоту в присутствии нитрующей смеси не дали положительного результата. В зависимости от условий проведения опытов у нас или происходило нитрование, или бензойная кислота оставалась неизменной. Этот факт можно объяснить только тем, что хлор, более электроотрицательный, чем бром и иод, не переводится азотной кислотой в состояние катиона и потому не активируется. Молекулярный хлор должен действовать на ароматические соединения сильнее молекулярного брома и тем более иода, но положительно заряженные бром и иод оказываются более активными, чем нейтральный хлор.

Было изучено также иодирование соединений с сильно расшатанным бензольным кольцом, именно фенолов и ароматических аминов. Здесь реакцию вели в более мягких условиях. Брали фенол или амин в бензоле или в этиловом спирте. Концентрация иодируемого соединения была 0,9 моля на литр, иода 0,1 моля на 1 моль вещества. Для выяснения влияния комплексобразования добавляли вещества с различным типом реакционной способности, например, пиридин, нитробензол (оба в эквимолекулярном отношении к иодируемому соединению), концентрированную соляную кислоту (0,1 мл на 0,025 моля фенола или амина), иодистый натрий (0,4642 г). Брали также смеси фенолов с аминами. Иодирование велось при 20°. Опыт ставился в отдельных колбочках, содержимое которых через определенные промежутки времени оттитровывалось тиосульфатом натрия.

Соображения, основанные на электронной теории, заставляли ожидать следующего влияния взятых добавок.

Амины, в том числе пиридин и в меньшей степени ароматические амины, являются комплексобразователями электронодонорного типа. Комплексное присоединение их, например, к фенолу, должно усиливать отрицательный заряд по всей молекуле последнего, т. е. в их присутствии реакция галогенирования должна идти легче. Кислоты являются электроноакцепторными реагентами. Протон соляной кислоты, присоединившийся к азоту анилина или к кислороду фенола, должен усилить положительные и ослабить отрицательные заряды по всей молекуле иодируемого вещества, т. е. затруднить реакцию галогенирования. Так же должен влиять нитробензол, который при комплексобразовании с аминами и фенолами функционирует, как электроноакцептор [23].

Имеет значение также изменение реакционной способности самого галогена. Амины с галогенами дают комплексы, причем один атом галогена входит в состав комплексного катиона. Это должно сделать его более активным. Так объясняется ускоряющее действие пиридина при бромировании бензола и того же мы должны ожидать при иодировании ароматических соединений:



Анилин должен ускорять иодирование фенола, притом с двух сторон: благодаря активации иода и благодаря образованию комплексной связи азота с гидроксильным водородом



Сильное замедляющее действие должны оказывать иодистые соли. Ион иода образует с молекулярным иодом комплексные анионы I_3^- , I_5^- , I_7^- , I_9^- .

Здесь весь иод входит в состав комплекса с отрицательным зарядом, что должно очень затруднить образование катионов иода. На скорость реакции, наконец, должны влиять и растворители. В полярном спирте реакции, связанные с поляризацией, пойдут быстрее.

Эти соображения подтверждаются результатами опытов. Привожу некоторые данные, касающиеся иодирования фенола и анилина [15].

Таблица 2

Скорость иодирования в бензольном растворе

Иодируемые вещества	Добавки	% прореагировавшего иода		
		2 мин.	1 час.	8 час.
C ₆ H ₅ OH	—	0	0	0
C ₆ H ₅ NH ₂	—	18,5	25	45,8
C ₆ H ₅ OH + C ₆ H ₅ NH ₂	—	19,4	30,5	70
C ₆ H ₅ OH	C ₂ H ₅ N	27,5	51,3	54,1
C ₆ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ N	33,8	76,9	80
C ₆ H ₅ NH ₂	C ₆ H ₅ NO ₂	12,1	21,2	30,3

Таблица 3

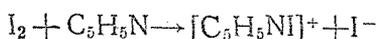
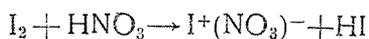
Скорость иодирования в спиртовом растворе

Иодируемые вещества	Добавки	% прореагировавшего иода		
		2 мин.	7 час.	8 час.
C ₆ H ₅ OH	—	15,3	23,0	29,5
C ₆ H ₅ NH ₂	—	31,9	47,2	59,7
C ₆ H ₅ OH + C ₆ H ₅ NH ₂	—	43,0	55,5	65,2
C ₆ H ₅ OH	C ₂ H ₅ N	36,1	48,6	54,1
C ₆ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ N	66,9	76,9	80,0
C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ NO ₂	11,4	20,0	28,5
C ₆ H ₅ OH	HCl	7,8	14,4	23,4
C ₆ H ₅ NH ₂	HCl	30,5	44,4	59,7
C ₆ H ₅ OH	NaI	5,5	5,5	5,5
C ₆ H ₅ NH ₂	NaI	14,4	23,5	38,2

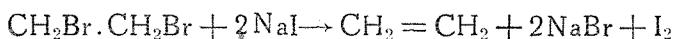
Отдельные опыты показали, что в наших условиях проведения реакции иод совершенно не действовал на пиридин, спирт, смесь спирта с пиридином. Конечно, не реагировал и нитробензол. Выяснено также, что при иодировании смеси фенола с анилином около 90% иода пошло на анилин и 10% на фенол. Но и фенол, оказывается, ускоряет иодирование анилина, что пока не нашло теоретического объяснения. Возможно активирование фенолом иода.

Дегалогенирование органических соединений иодистыми солями

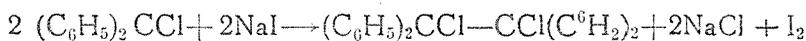
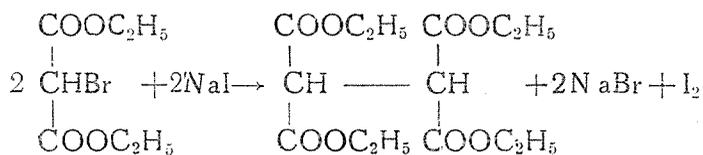
Как показали результаты опытов, описанных в предыдущей главе, повысить реакционную способность галогенов можно путем перевода их в состояние положительных ионов, простых или комплексных:



Когда молекулярный иод входит в состав комплексных анионов, например I_3^- , то активность его, напротив, резко снижается. Это доказывается замедлением иодирования фенолов и ароматических аминов в присутствии иодистых солей. Этим же надо объяснить давно известный факт дегалогенирующего действия иодистых солей на многие органические хлориды и бромиды. С помощью NaI или KI можно отнять два атома хлора или брома от соседних звеньев молекулы органического соединения, например:



Иодистые соли рекомендуются даже в качестве реагентов для определения строения органических дигалогенидов [25]. В органическом синтезе может иметь большое значение метод усложнения углеродного скелета молекул, основанный на таком дегалогенирующем действии неорганических иодуров. Возьмем два примера из работы Финкельштейна [27], который довольно подробно изучил это явление:



Такое направление реакций в некоторых случаях объясняется чрезвычайной нестойкостью соответствующих иодопроизводных. Например, $(C_6H_5)_2Cl - Cl(C_6H_5)_2$ вовсе не может существовать. Даже бром не присоединяется к тетрафенилэтилену. Иодмалоновый эфир тоже никак не удастся получить. Но иодистый этилен вполне доступен и достаточно устойчив в свободном виде. Почему же в данном случае он не образуется?

Было найдено [29], что разложение $C_2H_4I_2$ ускоряется в присутствии ионов иода, но многое в ходе этой реакции, как и в механизме дегалогенирования соответствующих соединений с другими галогенами, оставалось неясным.

Так как молекулярный иод с анионами I' дает комплексные анионы, наиболее вероятной причиной дегалогенирующего действия иодистых солей на галогеноорганические соединения можно считать именно энергию образования этих комплексов. Чтобы проверить это предположение и кстати решить, образование какого из возможных комплексных анионов I_3' , I_5' , I_7' или I_9' играет здесь решающую роль, Л. А. Першиной было проведено определение скорости разложения диодидпропилового спирта самого по себе и в присутствии различных количеств иодистого натрия. Опыты велись при 25° в растворителях этиловом спирте и ацетоне. Была определена также скорость выделения иода в присутствии готового NaI_3 .

Приводим результаты опытов со спиртовыми растворами при одинаковой концентрации диодидпропанола, но в присутствии различных количеств иодистого натрия.

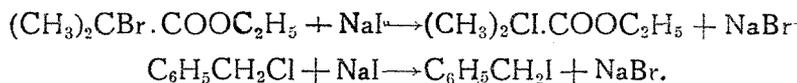
Здесь прежде всего интересно то, что только при эквивалентном отношении иодистого натрия к диодидпропанолу реакция дегалогенирования довольно быстро идет до конца. При отношении 1:2 процесс довольно быстро доходит до израсходования 50% диодидпропилового спирта, а дальше резко замедляется. При отношении 1:3 замедление наступает уже около 30%; наконец, для состава 1:4 имеем замедление примерно при 20—25%. Все это как раз соответствует составу аниона I_3' , энергию образования которого надо считать, следовательно, главным фактором, вызывающим диодидиро-

Таблица 4

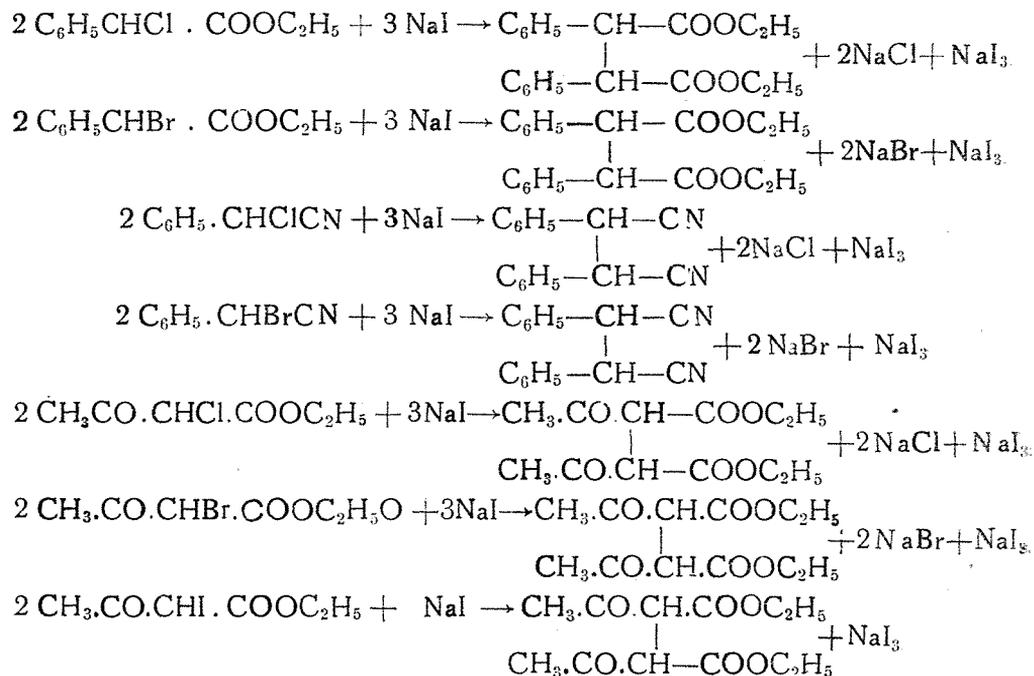
Время	Количество выделившегося иода в %					
	Без доба- вок	С 1 м NaI	1 2 м	1 3 м	1 4 м	1 м NaI ₃
2 мин.	0	9,3	9,3	9,3	8,4	0
4 мин.	0	17,0	13,9	16	16	0
10 мин.	0	57,0	33	31	20	0
30 мин.	0	83	47	33	22	7
60 мин.	0,57	93	52	40	25	23
140 мин.	1,0	97	54	47	33	—
180 мин.	1,0	100	57	50	40	41
240 мин.	1,7	100	60	—	44	41

ние. Возникновение ионов I_5' , I_7' , I_9' имеет второстепенное значение. Прибавление готового комплекса NaI_3 , как и следовало ожидать, ускоряет отщепление иода от диодпропилового спирта, но во много раз слабее, чем прибавление иодистого натрия.

У моногалогенопроизводных при действии иодистых солей иногда происходит простое замещение хлора или брома на иод. У нас такое замещение наблюдалось (опыты А. С. Самарина, В. М. Аксененко и др.) при эфирах галогенозамещенных монокарбоновых кислот предельного ряда, при хлористом бензиле, хлорцетофеноне, например,



В тех случаях, когда галоген стоит при атоме углерода, связанном с двумя электроотрицательными группами, действие NaI ведет к усложнению скелета молекулы, подобно тому, что было обнаружено Финкельштейном на примере броммалонового эфира и дифенилдихлорметана. В. М. Аксененко провел реакции:

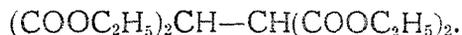


Эти реакции иногда шли очень гладко. Например, при хлорбензилцианиде выход достигал 100%. В некоторых случаях процесс осложняется.

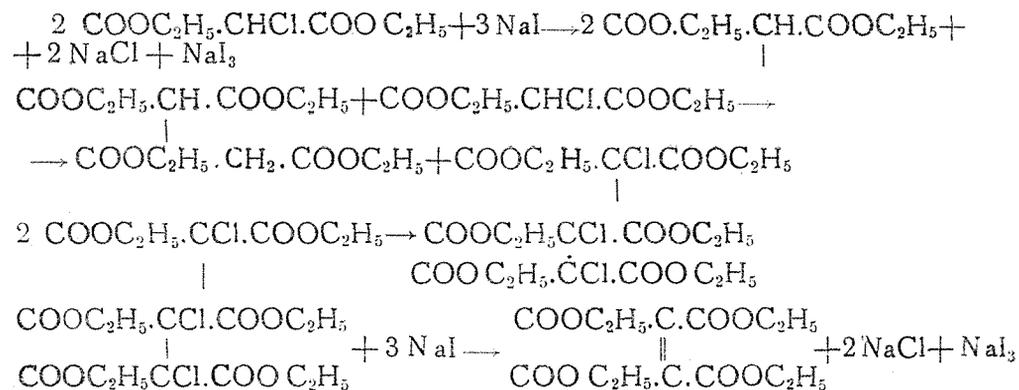
Так, А. С. Самарин и студ. Коганицкая нашли, что при действии иодистых солей на хлормалоновый эфир идет еще одна своеобразная реакция [21]. С броммалоновым эфиром гладко получается этантетракарбонный эфир. Эфир хлормалоновой кислоты в таких же условиях, во-первых, реагирует значительно медленнее, во-вторых, наряду с этантетракарбонным эфиром дает еще эфир непредельной этилентетракарбонной кислоты:



Образование этого соединения доказано по температуре плавления, а также восстановлением в хорошо идентифицируемый



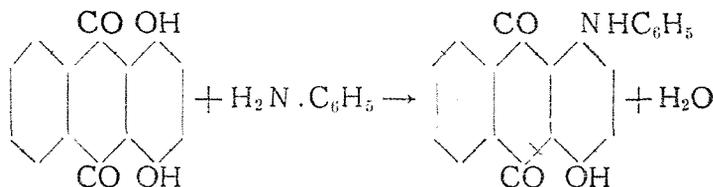
Механизм реакции полностью не выяснен. Предположение о промежуточном иодировании этантетракарбонного эфира в $(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CI}-\text{CI}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ не подтвердилось, так как этантетракарбонный эфир ни при каких условиях не удалось не только проиодировать, но и пробромировать. Предположительно можно допустить возникновение свободных радикалов которые могут реагировать с новыми молекулами хлормалонового эфира и т.д.



Как видим, реакция галогеноорганических соединений с иодистыми солями может идти в разнообразных направлениях. Эта реакция заслуживает большого внимания, как один из методов усложнения углеродного скелета молекул. Достоинством такого метода является то, что он не боится растворителей, мешающих работать с металлами или металлоорганическими соединениями.

Аминирование ароматических оксипроизводных в присутствии комплексообразующих катализаторов

В. В. Кояин под руководством Л. П. Кулева изучил имеющую значение в синтезе красителей реакцию оксипроизводных антрахинона с ароматическими аминами. При этой реакции происходит замещение гидроксила на остаток ароматического амина:



хинизарин

Выводы

1. Одно из основных положений разработанной А. М. Бутлеровым теории химического строения говорит о том, что свойства каждого атома в молекуле зависят не только от природы этого атома и от атомов, непосредственно с ним связанных, но зависят также от состава и строения всей молекулы в целом, т. е. все атомы в молекуле взаимно влияют друг на друга.

2. Положение о взаимном влиянии атомов имеет силу не только для валентных, но и для комплексных соединений.

3. Многие реакции органической химии начинаются с образования комплексных соединений, причем в возникающих комплексах свойства соединившихся молекул и их частей могут резко отличаться от свойств тех же молекул и их частей вне комплекса.

4. В работе приводится ряд примеров из литературы, показывающих, как влияет комплексообразование на направление и скорость реакций органической химии. В частности, комплексообразованием объясняется действие многих катализаторов.

5. Работами многих исследователей доказано, что процесс нитрования бензола азотной кислотой или нитрующей смесью начинается с образования комплекса бензола с димером азотной кислоты или с комплексом азотной и серной кислот (первоначальное мнение автора), может быть, как теперь думают, с промежуточным образованием катионов, возникающих в результате электролитической диссоциации и дегидратации.

6. Уточнено объяснение реакций, объединяемых под названием синтеза Густавсона—Фриделя—Крафтса. В частности при алкилировании бензола алкилгалогенидами, простыми и сложными эфирами доказана необходимость двойной активации (и бензола и второго реагента), объяснена разница в направлении реакций бензола, с эфирами азотной и серной кислот и т. д.

7. Комплексообразованием объяснено действие катализаторов при многих реакциях галогенирования органических соединений. Детально изучено иодирование ароматических соединений в присутствии азотносерной нитрующей смеси, причем доказана необходимость двойной активации при иодировании мало активных ароматических веществ. Замечено, что при этих условиях легко идет иодирование и бромирование, но не хлорирование. Последний факт объяснен отсутствием активации хлора.

8. Подтверждено новыми примерами указание, что иодирование многих органических соединений легче идет в присутствии пиридина. Это объяснено тем, что молекула иода образует с пиридином комплекс, причем один атом иода входит в состав комплексного катиона и, благодаря положительному заряду, становится более активным.

9. Доказано, что причиной дегалогенирующего действия иодистых солей на некоторые галогеноорганические соединения является образование комплексного аниона I_3^- .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бутлеров А. М. Избранные работы по органической химии, стр. 193, 1951.
2. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений, изд. 2-е, стр. 295, 1951.
3. Коршак В. В. и Лебедев Н. И. О механизме каталитического действия хлористого алюминия. ЖОХ 20, 266, 1950.
4. Крешков А. П. и Курбатов И. Н. Лабораторные работы по синтезу и анализу органических соединений, стр. 109, 1940.
5. Спасокукоцкий Н. С. Современные воззрения на природу нитрующих смесей и на механизм нитрования ароматических соединений. Успехи химии, 17, 55—73, 1948.
6. Сьютер Ч. Химия органических соединений серы, часть III, стр. 93, 1951.
7. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. 1949.

8. Топчиев А. В., Кренцель Б. А. и Андреев Л. Н. Взаимодействие хлористых алкилов с парафиновыми и ароматическими углеводородами. Успехи химии, 23, 27—44, 1954.
9. Тронов Б. В. О реакциях разрыва и образования двойных связей. Изв. Томск. техн. инст., 45, № 3, стр. 1—18, 1924.
10. Тронов Б. В. К вопросу о механизме нитрования и других реакций замещения в бензольном ядре. Изв. СХТИ № 2, 1931.
11. Тронов Б. В. Реакция бензола с эфирами минеральных кислот в присутствии катализаторов. Труды СФТИ т. 1, № 4, стр. 14—18, 1932.
12. Тронов Б. В. и Григорьева А. П. Нитрование нитробензола азотной кислотой в различных условиях. Труды СФТИ, т. 1, № 4, стр. 7—13, 1932.
13. Тронов Б. В. и Григорьева А. П. Применение кислот в качестве катализаторов при реакции Фриделя и Крафта. Труды ТГУ, 86, 138—141, 1934.
14. Тронов Б. В. и Григорьева А. П. Скорость реакции бензола с углегалогенидами и непредельными углеводородами в присутствии катализаторов. Труды ТГУ, 86, 109—137, 1934.
15. Тронов Б. В. и Колесникова С. Ф. Влияние комплексообразования на скорость иодирования фенола и анилина. Сообщ. о научн. раб. членов ВХО им. Д. И. Менделеева, № 1, стр. 46—49, 1953.
16. Тронов Б. В. и Ладыгина Л. В. О механизме нитрования бензола. Укр. хим. журн., стр. 55—63, 1932.
17. Тронов Б. В. и Новиков А. Н. Иодирование бензойной кислоты и бензойного альдегида в присутствии азотно-серной нитрующей смеси. ЖОХ 23, 1022—1024, 1953.
18. Тронов Б. В. и Оранский Н. И. Каталитическое действие галогеноводородов при реакциях замещения в ароматическом ряду. Уч. зап. ТГУ, № 6, стр. 84—86, 1947.
19. Тронов Б. В. и Першина Л. А. Влияние различных катализаторов на направление и скорость бромирования ароматических соединений. Сообщ. о научн. раб. членов ВХО им. Д. И. Менделеева. № 2, стр. 24—25, 1953.
20. Тронов Б. В. и Петрова А. М. Реакция бензола со сложными эфирами в присутствии различных катализаторов. ЖОХ 23, 1019—1022, 1953.
21. Тронов Б. В. и Самарин А. С. Действие иодистых солей на эфиры галогенидзамещенных карбоновых кислот. Сообщ. ВХО, № 4, стр. 48—49, 1953.
22. Тронов Б. В. и Сибгатуллин Н. Х. Реакция бензола с этилнитратом в присутствии катализаторов. ЖРХО, 62, 2267—2272, 1931.
23. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. Комплексы нитросоединений с другими органическими веществами. Изв. ТПИ 71, 63—108, 1952.
24. Черняев И. И. Мононитриты двухвалентной платины. Изв. ин-та по изучению платины, № 4, стр. 213, 1926.
25. Трайнер Р. и Фьюсон Р. Систематический качественный анализ органических соединений, стр. 145—146, 1950.
26. Dermer O. C., Wilson D. M., Johnson F. M., Dermer V. H. Journ. Amer. Chem. Soc. 63, 2881—2883, 1941.
27. Finkelstein H. Ber. 43, 1528—1532, 1910.
28. Gierschbach J., Kessler A. Zeit. Phys. Chem., 676, 1888.
29. Slator A. Journ. Chem. Soc. 20, 221—222, 1904.