

О ТИПЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В АЛЬДЕГИДАХ И КЕТОНАХ

Б. В. ТРОНОВ, Н. А. ХИТРИНА

Одной из важнейших задач химиков-органиков в настоящее время является детальное выяснение закономерностей взаимного влияния атомов в молекулах органических соединений. Для решения этой задачи необходимо провести определение реакционной способности различных, в первую очередь, наиболее важных, функциональных групп, и проследить за изменением активности этих групп в зависимости от состава и строения всей молекулы. Современная электронная химия различает три типа реакционной способности атомов и атомных групп: электронодонорный или нуклеофильный, электроноакцепторный или электрофильный и атомно-радикальный [1]. Тип реакционной способности определяют путем изучения действия на данное соединение соответствующим образом подобранных реагентов. При этом лучше всего брать реакции наиболее простые, идущие в одну фазу. К таким реакциям относятся процессы комплексообразования с типичными электронодонорами или электроноакцепторами [2].

По вопросу о типе реакционной способности карбонильной группы альдегидов и кетонов в литературе имеются противоречивые данные. Некоторые факты как будто говорят за то, что у этих соединений преобладает электроноакцепторная активность. Так альдегиды и кетоны способны присоединять синильную кислоту. Считают, что эта реакция начинается с присоединения циан-аниона к положительно заряженному карбонильному углероду. Альдегиды легко реагируют с аммиаком, у которого весьма активная неподеленная электронная пара азотного атома. Типичными реагентами на альдегиды и кетоны являются гидросиламин, фенилгидразин, семикарбазид и другие подобные им соединения, которые все могут рассматриваться, как производные аммиака. Добавим еще, что карбонильная группа неспособна присоединять молекулы галогенов, а у них сильнее выражен электроноакцепторный характер.

Однако взаимодействие альдегидов и кетонов с перечисленными здесь реагентами (синильная кислота, аммиак и его производные) имеет сложный характер и идет по крайней мере в две стадии: присоединение не только циан-иона, но и водорода, присоединение аминогруппы и водорода, а потом еще выделение воды. Процессы комплексообразования, наиболее простые по механизму, напротив, указывают скорее на электроноакцепторные свойства карбонила. Известно много комплексов альдегидов и кетонов с сильными кислотами, например, с азотной кислотой, галогеноводородами, трихлоруксусной кислотой и ее солями [3], с минеральными галогенидами, как фтористый бор, хлористый кальций, хлористый алюминий [4]. К определенно электронодонорным реагентам принадлежат щелочи, и для ацетона описано соединение с едким кали, но поставленные нами опыты не подтвердили образования таких соединений.

Указанное противоречие заставило нас изучить взаимодействие альдегидов и кетонов со многими органическими соединениями, известными своей способностью к образованию комплексов. В настоящей работе дают-

ся в основном результаты опытов с веществами, у которых возможен или резко преобладает какой-нибудь один тип реакционной способности, именно с кислотами и аминами. Используются также несколько нитросоединений, для которых закономерности комплексообразования изучены довольно полно.

Экспериментальная часть

Для исследования были взяты 5 представителей альдегидов и 8 кетон. Только в одной системе, именно при ацетальдегиде и пикриновой кислоте, образовавшийся комплекс был выделен. Он выпал в виде кристаллов желтого цвета. Анализ производился путем разложения вещества водным раствором едкого натра с последующим осаждением пикрата калия с помощью хлористого калия. Результаты анализов:

1. Навеска 0,26 г. Получено пикрата 0,22 г. Содержание пикриновой кислоты 0,189 г, т. е. 72,7%.

2. Навеска 1,2930 г. Пикрата 1,09 г, кислоты 0,935 г, т. е. 72,4%.

3. Навеска 1,4916 г. Пикрата 1,054 г. Кислоты 70,6%. Для состава: две молекулы альдегида на одну молекулу кислоты вычислено 72,2%.

Большая часть систем исследовалась методами физико-химического анализа, твердые вещества — по диаграмме плавкости и иногда электрохимическим методом.

Термический анализ дал положительный результат только при четырех системах (табл. I; рис. 1.).

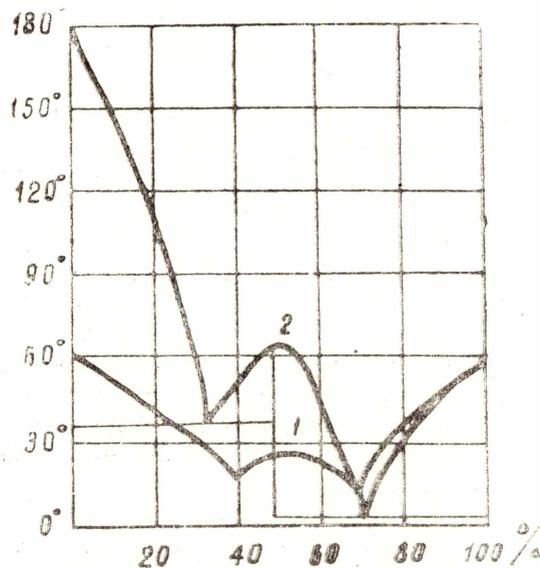


Рис. 1

Рис. 1. Термический анализ систем:

I. Бензоилацетон—трихлоруксусная кислота. II. Камфора—трихлоруксусная кислота.

Таблица 1

№ п. п.	К е т о н ы	Другие компоненты	молекулярный состав комплексов
1.	Бензоилацетон	Трихлоруксусная кислота	1:1
2.	Циннамилден-ацетофенон	Мета-динитробензол	1:1
3.	Циннамилден-ацетофенон	Пикриновая кислота	2:1
4.	Камфора	Трихлоруксусная кислота	1:1

Отрицательный результат (эвтектики) дали следующие системы: бензофенон с бензойной кислотой, салициловой кислотой, мета-динитробензолом, альфа-нитронафталином, пара-нитротолуолом, пикриновой кислотой; бензоилацетон с пара-нитротолуолом и пикриновой кислотой; дибензолацетон с салициловой кислотой и пара-нитротолуолом; циннамилиденацетофенон с бензойной кислотой и пара-нитротолуолом.

Электрохимические исследования проводились по методу, основанному на измерении силы тока в замкнутой цепи, где электродами были металлический натрий и платиновый тигель. Последний одновременно служил сосудом для изучаемых смесей. В качестве растворителя употреблялся большей частью бензол, к которому иногда прибавлялся диоксан. В немногих случаях применяли диэтиловый эфир. В качестве измерительного прибора использовали милливольтметр (гальванометр, градуированный на милливольты) с внутренним сопротивлением 2167 ом и шкалой на 30,3 мв.

Результаты измерений представлены в виде сводной таблицы 2, где дается молекулярный состав систем, при которых наблюдалось максимальное отклонение стрелки прибора. Как показали прежние исследования [5], [6], максимальное отклонение точно или приблизительно соответствует составу комплекса, возникающего в исследуемой системе.

Приводим также кривые, полученные для некоторых изученных нами систем (рис. 2).

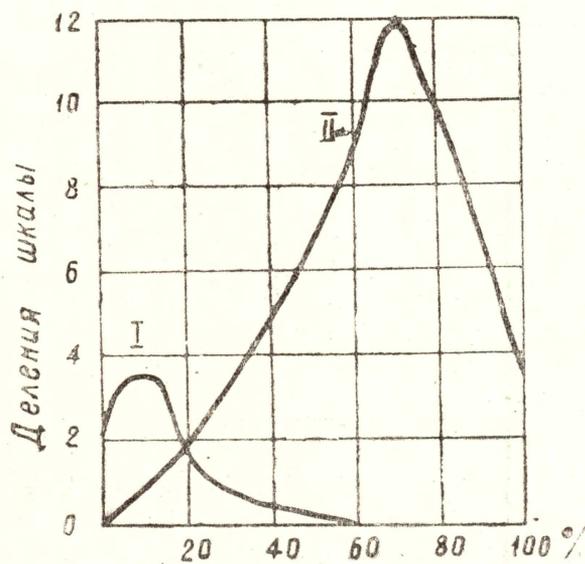


Рис. 2

Рис. 2. Электрохимическое исследование систем:
 I Ацетальдегид — уксусная кислота. II Ацетальдигид — трихлоруксусная кислота.

ТАБЛИЦА 2

Сводная таблица систем, исследованных электрохимическим способом

№ п. п.	Карбо- нильное соединение	Второй компо- нент систе- мы	Уксусная	Изомасля-	Изовалерья-	Трихлор-	Бензойная	Салицило-	Тринитро-	Нитробен-	Пара-ни-	Анилин	Диметил-	Пара-толу-
			кислота	ная кисло- та	яновая ки- слота	уксусная кислота	кислота	вая кисло- та	фенол	зол	трололуол		анилин	анилин
			Молекулярный процент компонента, соответствующий максимальному отклонению стрелки гальванометра											
1.	Уксусный альдегид		10			70		70	30	80	80			
2.	Изовалерьяновый альдегид				20,60									
3.	Бензальдегид		20	25		70	—	30,70		30	—	—		
4.	Салициловый альдегид		30,50			60		25		75	75			
5.	Фурфурол		20	20	15	35,70	—	50		—	—	—	—	
6.	Ацетон		20	40	30	30,70	—	40,70		30	—	—	—	—
7.	Метилэтилкетон		30			70				30 перегиб	20			
8.	Ацетофенон		0			65		40		—	—		—	—
9.	Бензофенон		пер. 30	—	—	70	—	30		20	—			—
10.	Дибензилацетон					40,70								
11.	Бензоилацетон		—			70					20 перегиб			—
12.	Камофора					пер. 50,70				70	70			

Обсуждение результатов

Данные, полученные при наших исследованиях, подтверждают выводы, которые можно было сделать на основании литературного материала о комплексообразовании альдегидов и кетонов. Эти соединения почти во всех изученных системах давали комплексы с карбоновыми кислотами, причем из кислот наиболее активной оказалась самая сильная трихлоруксусная кислота. Для нее уже были известны комплексные соединения с насыщенными и жирно-ароматическими кетонами. У нас по диаграмме плавкости доказано образование соединения трихлоруксусной кислоты с бензоилацетоном. С уксусной, изомаляевой и изовалериановой кислотами взятые нами альдегиды и кетоны тоже вступают в реакцию, но проявляют при этом меньшую активность. Необъяснимым остается пока отсутствие признаков комплексообразования с бензойной кислотой. Салициловая кислота, напротив, является довольно сильным комплексообразователем. В системах с альдегидами и кетонами положительные результаты дала также пикриновая кислота. С нею получен максимум на диаграмме плавкости с циннамилиденацетофеноном и выделено кристаллическое соединение при ацетальдегиде. В обеих системах пикриновая кислота могла или образовывать водородную связь с карбонильным кислородом или действовать азотом нитрогруппы, но не кислородом последней. Это видно из результатов опытов с метадинитробензолом и пара-нитротолуолом. Нитрогруппа имеет смешанный тип реакционной способности, причем у динитробензола сильнее проявляется электроноакцепторная функция, а у нитротолуола электронодонорная.

Несомненных признаков комплексообразования с аминами в наших опытах не замечено. Таким образом, как было сказано выше, альдегиды и кетоны могут реагировать с веществами, проявляющими по преимуществу электронодонорные свойства, однако в процессах комплексообразования они несомненно более активны по отношению к реагентам электроноакцепторного типа. Состав комплексных соединений, найденных нами с помощью электрохимического метода, очень разнообразен. Поэтому мы не касаемся пока вопроса о деталях их строения.

Выводы

1. Изучено комплексообразование 5 альдегидов и 7 кетонов с карбоновыми кислотами, аминами и нитросоединениями. Исследование велось методом прямого выделения с анализом образующихся комплексов, методом термического анализа и электрохимическим методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева.
2. Выделено и проанализировано соединение ацетальдегида с пикриновой кислотой.
3. Термическим анализом исследовано 16 систем. Положительные результаты получены в 4 системах.
4. Электрохимическим методом изучено 70 систем, причем найдено 54 комплекса, относящихся к 44 системам.
5. В результате сопоставления данных настоящей работы показано, что карбонильная группа альдегидов и кетонов имеет смешанный тип реакционной способности, но с сильным преобладанием электронодонорных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние теории химического строения в органической химии. Всесоюзное совещание 1951 г. Изд. АН СССР, Москва, 1952.
2. Тронов Б. В. и Стрельникова Н. Д. Известия ТПИ, 71, 63, Томск, 1952.
3. Кобозев Н. Н. Ж.Р.Х.О., 35, 660, 1903.
4. Меншуткин Б. Н. Ж.Р.Х.О., 42, 1928, 1910.
5. Тронов Б. В. и Кулев Л. П. Известия ТПИ, 64, 3, Томск, 1948.
6. Тронов Б. В. и Бортовой И. М. ЖОХ, 24, 1750, 1954.

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.:	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 сн.	электроакцепторные	электрондонорные
21	11 сн.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 сн.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 св.	азопроизводимых	азопроизводных
33	7 сн.	акильных	алкильных
37	3 св.	п-ацетиминобензальдегиду	п-ацетиминобензальдегида
38	23 сн.	сукциноксидизы	сукциноксидазы
39	21 св.	интенсивные	интенсивно
48	16 св.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 сн.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 сн.	хнояновый	яновый
93	2 сн.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 сн.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 сн.	Сульфат	Сульфит
118	11 сн.	ПН	АН
126	15 сн.	20—30	20—23
127	1 св.	углем	угля
127	6 св.	приведенных	проведенных
129	16 сн.	при температурах	при различных температурах
132	12 сн.	разделенный	раздельный
164	4 сн.	Летучие горючие	Летучие на горючую массу
169	9 сн.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 сн.	исходящую	нисходящую