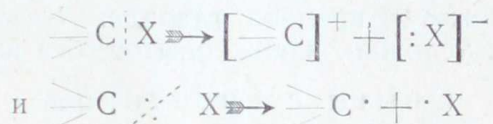


Активность галоидов в некоторых простейших углегалогидоводородах в зависимости от положения галоида в молекуле.

В статье „Активность галоидов в органических соединениях в зависимости от электрохимического характера радикала, с которым связан галоид“¹⁾ одним из нас была высказана мысль, что есть два типа разрыва связи между углеродом и галоидом:



т.е. галоид может уходить или в виде отрицательного иона, вместе с парой электронов своей связи с углеродом (как при диссоциации галоидоводородных кислот), или в виде нейтрального атома, забирая только один из электронов связи (по типу молекул свободных галоидов). Как происходит расщепление в каждом данном случае, — это зависит и от природы галоидного соединения и от действующего на него реагента. Из наиболее употребительных реагентов щелочи и алкоголяты легче отрывают галоид в виде нейтрального атома, амины и соли щелочных металлов — в виде иона. Что же касается влияния углеводородного или вообще органического радикала, то чем этот радикал электроположительнее, тем более соответствующее галоидопроизводное будет похоже по своему химическому характеру на галоидоводородную кислоту; радикал электроотрицательный делает вещество похожим на молекулу свободного галоида.

Сравнение активности галоидных пропила и изопропила²⁾ показало, что первичные углегалогидоводороды более вторичных способны к ионному распаду. То же подтверждается исследованием галоидозамещенных сложных эфиров³⁾. Третичные галоидные соединения были очень мало изучены. Немногие опыты с метил-броммалоновым эфиром указали, как и можно было ожидать, на очень большую нейтральную активность при малой ионной.

В настоящей работе мы имели целью распространить исследование на вещества с возможно более простым составом и строением.

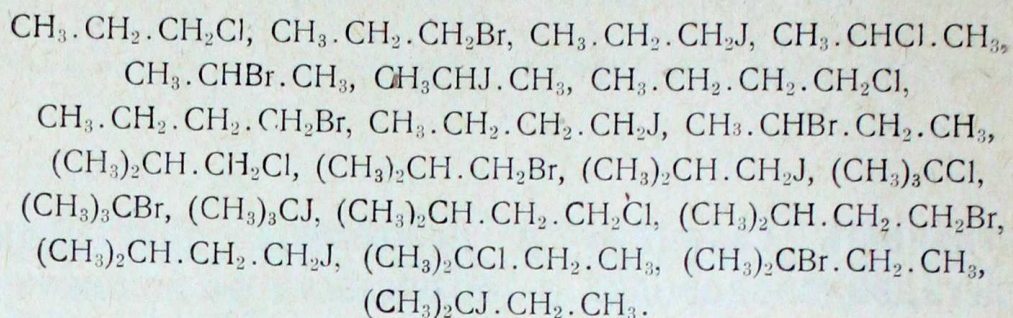
Были взяты многогалоидные дериваты предельных углеводородов с тремя, четырьмя и пятью углеродными атомами.

¹⁾ Б. В. Тронов, Ж. Р. Х. О. 58, 1278—1301 (1926).

²⁾ Б. В. Тронов и А. И. Гершевич, Ж. Р. Х. О. 59, 727—739 (1927).

³⁾ Б. В. Тронов, А. И. Акивис и В. Н. Орлова, Ж. Р. Х. О. 61 349—345 (1929).

Всего изучено 22 соединения:



В качестве типичных реагентов на ионный и нейтральный разрыв связи нами были применены пиридин, пиперидин и метилат натрия, первые два без растворителя, CH_3ONa в виде нормального раствора в метиловом спирте. Реагирующие компоненты брались в эквимолекулярных количествах. Опыты велись при обыкновенной температуре ($16-20^\circ$).

В следующих таблицах приведены % прореагировавшего за определенные промежутки времени галоида. Указан также вид продукта реакции (при условиях наших опытов, без выделения).

Опыты с пиридином.

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт реакции—масло.
 Продолжительность опыта: 7 дней, 17 дн., 27 дн.
 % прореагир. галоида . . . 0,42% 1,3 2,3.
2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$. Продукт—масло.
 Продолжительность опыта: 932 дня.
 % 0,74%.
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт—масло.
 Время 3 дн. 23 дн. 34 дн. 40 дн.
 % 0,05 0,85 1,21 2,14
4. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт реакции кристаллический.
 Время 240 дн. 270 дн.
 % 1,24 1,62
5. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. Продукт крист.
 Время 308 дней
 % 1,42
6. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт масло.
 Время 210 дн. 215 дн. 270 дн.
 % 3,01 3,05 4,8
7. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$. Продукт—масло.
 Время 4 ч. 7 ч. 14 ч. 24 ч. 48 ч. 96 ч.
 % 0,93 2,75 5,22 9,32 17,5 34,07
8. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Продукт—масло.
 Время 168 ч. 360 ч. 516 ч. 768 ч. 1302 ч.
 % 3,25 3,44 7,88 8,2 12,23

9. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Продукт—масло.
 Время 20 ч. 30 ч. 48 ч. 120 ч. 192 ч.
 % 5,4 8,8 16,1 39,17 49,18
10. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$. Продукт—масло.
 Время 120 ч. 192 ч. 240 ч. 648 ч. 3600 ч.
 % 2,09 2,36 4,37 12,68 56,42
11. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Продукт—масло.
 Время 24 ч. 48 ч. 48 ч. 120 ч. 270 ч.
 % 1,5 3,27 3,67 7,15 13,93
12. $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$. Продукт крист.
 Время 840 ч. 1776 ч. 5040 ч.
 % 6,7 7,52 14,81
13. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$. Продукт крист.
 Время 24 ч. 120 ч. 208 ч. 384 ч. 504 ч.
 % 2,77 27,4 38,0 52,5 95,2
14. $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Продукт—масло.
 Время 6 ч. 18 ч. 24 ч. 48 ч. 96 ч. 192 ч.
 % 2,6 3,5 4,8 7,18 11,01 19,15
15. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Продукт масло.
 Время 1 ч. 5 ч. 15 ч. 48 ч.
 % 2,0 9,49 18,5 47,2
16. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$. Продукт—масло.
 Время 3,4 ч. 8 ч. 23 ч. 44 ч. 96 ч.
 % 1,16 2,15 4,65 9,41 21,57
17. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Продукт—масло.
 Время 5 ч. 8 ч. 11 ч. 24 ч. 35 ч. 48 ч.
 % 2,78 9,47 12,12 19,58 27,11 41,44
18. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Продукт—масло.
 Время 8 ч. 10 ч. 12 ч. 24 ч. 48 ч. 96 ч. 144 ч.
 % 1,22 2,3 3,05 4,56 8,06 12,7 16,2
19. $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$. Продукт крист.
 Время 2 ч. 13,6 ч. 48,6 ч. 120 ч.
 % 1,22 4,82 9,11 25,5
20. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Продукт масло.
 Время 12,3 ч. 72 ч. 168 ч.
 % 9,04 38,82 60,7
21. $(\text{CH}_3)_2\text{CJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Продукт крист.
 Время 35 м. 1 ч. 2 ч. 8 ч. 16 ч.
 % 3,81 6,75 13,5 24,88 33,58

Опыты с пиперидином.

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт крист.
 Время 13 ч. 1 д. 3 дн. 6 дн.
 % 3,6 8,5 15,32 29,1

2. $\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CH}_3$. Продукт крист.
 Время 4 дн. 8 дн. 16 дн. 30 дн. 42 дн.
 % 0,2 0,48 2,62 3,5 5,45
3. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт крист.
 Время 6 ч. 24 ч. 50,4 ч. 3 дн. 6 дн. 9 дн.
 % 1,26 5,86 9,65 17,05 27,96 37,2
4. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт—масло.
 Время 13,5 ч. 24,7 ч. 50,1 ч. 75 ч.
 % 1,14 2,13 4,12 10,63
5. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. Продукт—масло.
 Время 23,9 дн. 24 дн.
 % 2,22 2,39
6. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Cl}$. Продукт крист.
 Время 22 ч. 98 ч. 195 ч. 403 ч. 528 ч.
 % 0,86 4,8 5,58 16,5 17,27
7. $(\text{CH}_3)_2\text{CCl}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$. Продукт кристалл.
 Время 22 дн. 30 дн. 50 дн.
 % 1,92 1,98 2,6
8. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$. Продукт крист.
 Время 1 м. 2 м. 4 м. 6 м. 8 м.
 % 1,58 3,22 6,32 9,46 10,5
9. $\text{CH}_3.\text{CHBr}.\text{CH}_3$. Продукт крист.
 Время 2 ч. 6 ч. 10 ч. 24 ч. 48 ч.
 % 3,72 7,4 8,58 16,15 22,75
10. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. Продукт крист.
 Время 3 м. 5 м. 10 м. 30 м.
 % 2,9 4,77 9,65 19,78
11. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CH}_3$. Продукт крист.
 Время 3 ч. 15 ч. 48 ч. 148 ч.
 % 1,6 4,07 15,85 20,69
12. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}$. Продукт крист.
 Время 7 м. 30 м. 1 ч. 3 ч. 6 ч.
 % 5,05 10,68 15,7 19,28 22,16
13. $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$. Продукт крист.
 Время 165 ч. 264 ч. 528 ч.
 % 10,01 20,4 39,95
14. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$. Продукт крист.
 Время 10 м. 30 м. 1 ч. 2 ч.
 % 3,15 5,33 6,5 8,7
15. $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CH}_2.\text{CH}_3$. Подукт крист.
 Время 6 ч. 24 ч. 51 ч. 70 ч. 240 ч. 408 ч.
 % 6,29 10,5 15,98 25,8 32,5 42,26

16. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Продукт крист.

Время	0,5 м.	1 м.	3 м.	5 м.	10 м.
%	1,75	2,15	7,76	11,62	21,59

17. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Продукт крист.

Время	1 м.	5 м.	10 м.	30 м.	72 м.
%	1,86	4,33	6,75	12,63	19,24

18. $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}$. Продукт крист.

Время	11 м.	75 м.	90 м.	180 м.
%	1,53	8,48	17,58	34,2

19. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$. Продукт крист.

Время	10 м.	42 м.
%	14,83	24,28

20. $(\text{CH}_3)_2\text{CJ} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$. Продукт крист.

Время	10 м.	15 м.	30 м.	1 ч.	2 ч.	4 ч.
%	4,5	5,8	11,02	17,5	32,02	59,8

Опыты с метилатом натрия.

1. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Время	156 ч.	216 ч.	312 ч.	392 ч.	766 ч.
%	4,5	7,97	9,08	11,21	17,9

2. $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$.

Время	10 дн.	20 дн.
%	1,25	2,57

3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{Cl}$.

Время	31 ч.	72 ч.	192 ч.	408 ч.	600 ч.
%	1,8	2,33	6,14	11,18	15,07

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

Время	180 дн.	196 дн.	225 дн.	922 дн.
%	10,98	12,21	14,0	25,37

5. $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$

Время	1 ч.	13 ч.	72 ч.	120 ч.
%	3,6	8,83	18,85	25,9

6. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$.

Время	2 дн.	8 дн.	16 дн.	32 дн.	64 дн.
%	0,59	2,89	4,43	8,75	15,25

7. $(\text{CH}_3)_2\text{CCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Время	16 ч.	2 дн.	6 дн.	12 дн.	24 дн.
%	4,58	10,98	15,33	24,9	55,1

8. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$.

Время	2 ч.	8 ч.	12 ч.	15 ч.	48 ч.	77 ч.
%	4,15	9,6	14,34	16,0	36,93	48,84

9. $\text{CH}_3\text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$.

Время	0,5 дн.	1 д.	2 дн.	5 дн.	8 дн.	12 дн.
%	3,48	7,2	16,2	33,44	34,37	42,0

10. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}.$					
Время	30 м.	120 м.	260 м.	570 м.	
%	1,27	4,09	7,95	15,85	
11. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CHBr}.\text{CH}_3.$					
Время	3,3 ч.	16 ч.	40 ч.	50,8 ч.	70,3 ч.
%	1,72	4,07	12,08	17,09	21,78
12. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{Br}.$					
Время	6 ч.	10 ч.	24 ч.	48 ч.	72 ч.
%	3,72	5,01	7,33	15,35	20,7
13. $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}.$					
Время	13 сек.	1 м.	5 м.	30 м.	
%	24,9	32,3	33,85	42,16	
14. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}.$					
Время	4 ч.	14 ч.	24 ч.	125 ч.	264 ч.
%	1,69	4,81	13,39	39,65	49,55
15. $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}.\text{CH}_2.\text{CH}_3.$					
Время	5 с.	10 с.	30 с.	60 с.	300 с.
%	10,87	13,11	15,3	16,92	20,31
16. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{J}.$					
Время	67 м.	240 м.	945 м.	3180 м.	
%	3,01	11,1	22,9	53,12	
17. $\text{CH}_3.\text{CHJ}.\text{CH}_3.$					
Время	2 ч.	8 ч.	17 ч.	47,9 ч.	
%	2,75	8,34	15,53	30,11	
18. $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{J}.$					
Время	0,5 ч.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	6 ч.
%	1,01	2,58	4,72	8,04	12,53
19. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2\text{J}.$					
Время	1 ч.	3 ч.	6 ч.	9 ч.	12 ч.
%	1,55	8,98	11,16	17,79	20,29
20. $(\text{CH}_3)_3\text{CJ}.$					
Время	8 с.	30 с.	1 м.	3 м.	5 м.
%	9,08	10,9	13,64	22,16	27,05
21. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{J}.$					
Время	1 ч.	3 ч.	8 ч.	17,6 ч.	24 ч.
%	1,96	6,07	10,84	19,07	24,93
22. $(\text{CH}_3)_2\text{CJ}.\text{CH}_2.\text{CH}_3.$					
Время	0,5 м.	1 м.	5 м.	20 м.	30 м.
%	3,12	10,86	16,24	25,52	31,42

В сводной таблице даны значения средних относительных скоростей реакции. За единицу принята скорость реакции хлористого

пропила с пиридином. Константы не вычислялись, а сравнение производилось по промежуткам времени, в течение которых реагирует одинаковый процент. Средние величины вычислены в пределах примерно до 40% (где было можно, причем за промежуточную единицу сравнения для сравнительно быстро реагирующих соединений бралась скорость реакции $n-C_3H_7Br + C_5H_5N$. Первые числа иногда отбрасывались, как менее достоверные.

Сводная таблица относительных скоростей реакции.

Галоидные соединения	Относит. скор. реакции с пиридином			Относит. скор. реакции с пиперидином			Относит. скор. реакции с CH_3ONa		
	X=Cl	X=Br	X=J	X=Cl	X=Br	X=J	X=Cl	X=Br	X=J
$CH_3.CH_2X$	1	90	500	64	24500	—	7,5	405	645
$CH_3.CHX.CH_3$	0,012	4,0	53	1,4	370	—	1,6	75,5	313
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2X$. .	0,55	69	190	58	14000	41500	7,1	500	580
$CH_3.CH_2.CHX.CH_3$. . .	—	4,5	—	—	88	—	—	70	—
$(CH_3)_2CH.CH_2X$	0,07	17	47	26	8100	9600	0,54	125	477
$(CH_3)_3CX$	0,06	1,3	77	1,1	18,5	2400	90	$1,2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^5$
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2X$. .	0,17	41	165	8,4	3200	15300	3,3	91	470
$(CH_3)_2CX.CH_2.CH_3$. . .	—	51?	1400?	0,8	79	5860	58,6	$1 \cdot 10^3$	$1,2 \cdot 10^5$

В ы в о д ы:

1. Относительная активность различных галоидов

Галоидные соединения	Активность по пиридину			Активность по пиперидину			Активность по CH_3ONa		
	Br:Cl	J:Cl	J:Br	Br:Cl	J:Cl	J:Br	Br:Cl	J:Cl	J:Br
$CH_3.CH_2.CH_2XX$	90	500	5,6	383	—	—	58	86	1,6
$CH_3.CHX.CH_3$	333	4420	13	264	—	—	47	196	4,1
$CH_2.CH_2.CH_2.CH_2X$. . .	126	346	2,8	241	715	3,0	70	82	1,2
$(CH_3)CH_2.CH_2X$	243	671	2,8	311	369	1,2	231	883	3,8
$(CH_3)_3CX$	22	1280	59	17	2180	130	$1,3 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^3$	0,17
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2X$. .	241	970	4,0	381	1820	4,8	28	142	5,2
$(CH_3)_2CX.CH_2.CH_3$. . .	—	—	28?	99	7325	74	$1,9 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	0,11

Из прежних опытных данных можно было вывести следующие правильности:

- а) Активность галоидов возрастает от хлора к иоду.
- б) Разница между бромом и хлором вообще больше, чем между иодом и бромом;
- в) Разница в активности галоидов при реакции с аминами больше, чем при реакции с алкоголями.

Результаты настоящей работы подтверждают эти правила для первичных и вторичных углегалогенидов, но третичные заметно уклоняются. У них разница между J и Br становится для реакции с аминами примерно такой же, а иногда даже больше, чем между Br и Cl; с алкоголями же хлор оказывается относительно чрезвычайно мало активным, а бром в несколько раз превосходит иод. Такое обращение отношений активности наблюдается очень редко. До сих пор оно было известно у некоторых галоиднитропроизводных¹⁾ и галоидцианистых соединений²⁾ бензольного ряда, где хлор иногда отщепляется легче брома, а также у CH_3J и CH_3Br , из которых последний быстрее реагирует с алкоголями³⁾.

2. Влияние длины цепи.

В следующую таблицу включены, кроме полученных нами экспериментальных данных еще результаты некоторых дополнительных, отчасти еще неопубликованных опытов и литературные сведения³⁾.

Сравниваемые соединения	Относит. активн. по пиридину при X=			Относит. активн. по пиперидину при X=			Относит. активн. по CH_3ONa при X=		
	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J
CH_3X	—	200	200	—	—	—	—	25	17,9
$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{X}$	9,6	3	8,4	—	—	—	—	2,2	2,8
$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{X}$	1,8	1,3	2,5	1,1	1,75	—	1,06	0,8	1,1
$\text{CH}_3\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}_2\text{X}$. . .	1	1	1	1	1	—	1	1	1

Как было констатировано и в других работах⁴⁾, активность галоида убывает с увеличением длины цепи. Единственное исключение наблюдалось при реакции бромистых пропила и бутила с метилатом натрия, но разница может обуславливаться ошибкой опыта. В литературе есть указание, что с дальнейшим удлинением углеродной цепи активность галоида опять немного возрастает. Так $n\text{—C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$, $n\text{—C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$, $n\text{—C}_7\text{H}_{15}\text{Cl}$, $n\text{—C}_8\text{H}_{17}\text{Cl}$ реагируют с иодистым калием несколько быстрее хлористых пропила и бутила⁵⁾. У нас галоидопроизводные с цепью в пять и более углеродных атомов не были исследованы.

¹⁾ См., напр., P. K. Lulofs. C. 1901. II, 1290.

²⁾ H. P. Baudet. C. 1924. II, 2646.

³⁾ M. Conrad, C. Brückner. Zeit. phys. Chem. 4. 631—657 (1889).

⁴⁾ M. Conrad, C. Brückner. I. c.; работы Н. А. Меншуткина, Б. В. Тронов. Ж. Р. Х. О. 58. 1278—1301 и др.

⁵⁾ J. Conant, R. E. Hussey. J. Amer. Chem. Soc. 47, 476—488 (1925).

3. Влияние боковых цепей

Сравниваемые соединения	Относит. актив. по C_5H_5N			Относит. актив. по $C_5H_{11}N$			Относит. актив. по CH_3ONa		
	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2X \dots$	14	5,3	11	2,5	3,0	—	14	3,2	1,4
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2X \dots$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X \dots$	7,9	4,1	4,5	2,2	1,7	4,3	13	4	1,2
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X \dots$	3,2	1,7	1,15	6,9	4,4	2,7	2,1	5,5	1,2
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2X \dots$	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Как отмечалось и во всех прежних работах, разветвление цепи понижает активность и при том тем сильнее, чем ближе боковая цепь стоит к атому галоида.

4. Влияние положения галоида в молекуле.

Сравниваемые соединения	Относит. актив. по C_5H_5N			Относит. актив. по $C_5H_{11}N$			Относит. актив. по CH_3ONa		
	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2X \dots$	83	22,5	9,4	46	66	—	4,7	5,4	2,1
$CH_3 \cdot CHX \cdot CH_3 \dots$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X \dots$	—	16	—	—	159	—	—	7,1	—
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHX \cdot CH_3 \dots$	—	1	—	—	1	—	—	1	—
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2X \dots$	1,2	13	0,61	24	438	4	1	1	1
$(CH_3)_3CX \dots$	1	1	1	1	1	1	167	9600	420
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2X \dots$	—	—	—	10	40	3	1	1	1
$(CH_3)_2CX \cdot CH_2 \cdot CH_3 \dots$	—	—	—	1	1	1	18	12000	255

Первичные галоидные соединения во всех случаях оказываются более активными, чем вторичные с таким же углеродным скелетом. При этом разница заметно больше при реакции с аминами, чем для реакции с CH_3ONa . Третичные углегалоидоводороды по отношению к аминам приближаются к вторичным, но по скорости взаимодействия с алкоголями во много раз превосходят даже первичные.

5. Влияние природы действующего на галоидные соединения реагента.

Галоидные соединения	Отношение скоростей реакц. с CH_3ONa и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ для $\text{X} =$			Отношение скоростей реакц. с CH_3ONa и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ для $\text{X} =$			Отношение скоростей реакц. с $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} : \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ при $\text{X} =$		
	Cl	Br	J	Cl	Br	J	Cl	Br	J
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X} \dots\dots$	7,5	4,5	1,3	0,12	0,017	—	64	272	—
$\text{CH}_3\cdot\text{CHX}\cdot\text{CH}_3 \dots\dots$	133	19	5,9	1,1	0,2	—	117	92	—
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{X} \dots$	13	7,3	3,1	0,12	0,036	0,014	106	203	218
$\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHX}\cdot\text{CH}_3 \dots$	—	16	—	—	0,8	—	—	20	—
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X} \dots$	7,7	7,4	10,1	0,021	0,015	0,05	371	476	204
$(\text{CH}_3)_3\text{CX} \dots\dots\dots$	1500	$9\cdot 10^5$	2600	82	$6,5\cdot 10^4$	83	183	14	31
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{X} \dots$	20	2,2	2,9	0,39	0,028	0,031	49	78	93
$(\text{CH}_3)_2\text{CX}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \dots$	—	$2\cdot 10^4?$	$100?$	$73?$	$1,2\cdot 10^4?$	$20?$	—	$1,5?$	$4,2$

Сравнение скорости взаимодействия углегалоидоводородов с пиридином и пиперидином дает обычную картину: пиперидин реагирует в несколько десятков, а то и в сотни раз быстрее пиридина. Только при третичных бром- и иодо-производных разница заметно уменьшается. Алкоголяты принадлежат к другой группе реагентов и отношения активностей $\text{CH}_3\text{ONa} : \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{CH}_3\text{ONa} : \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ резко меняются поэтому в зависимости от природы галоидного соединения. Первичные углегалоидоводороды у которых все прежние экспериментальные данные и теоретические соображения заставляли ожидать преимущественно ионного распада реагируют со сравнительно слабым амином—пиперином лишь немного медленнее, чем с CH_3ONa , с пиперидином же иногда в несколько десятков раз быстрее. Третичные соединения отдают свой галоид при действии метилата во много раз легче. Особенно заметно обе правильности сказываются на отношении скорости реакции бромсидов с CH_3ONa и пиперидином.

В последних таблицах резче, чем раньше, выделяются вещества галоидом при вторичном звене. Отношение активностей по CH_3ONa и $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ выражается для $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{X}_3$ большей частью числами порядка 10^{-2} , для R_2CHX близко к единице; для R_3CX имеем порядок величин $10^2 - 10^4$.

Влияние разветвления цепи здесь пока трудно заметить.

В общем полученный нами экспериментальный материал подтверждает высказанное раньше мнение о двух типах разрыва связи углерода с галоидом.

Замеченные в прежних работах правильности прослежены теперь на значительно большем числе случаев и притом на соединениях наиболее простого строения, где ход процесса не может затемняться различными заместителями.

14 ноября 1929 г.