

Активность галоидов в некоторых производных бензольных углеводородов с галоидом в боковой цепи

(Работа сделана на средства Комитета Химизации и Осоавиахима).

Для испытания на активность галоида были взяты:

$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$, $C_6H_5 \cdot CHCl_2$, $C_6H_5 \cdot CCl_3$, $C_6H_5 \cdot CH_2Br$, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CN$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$.

Два последних соединения были получены хлорированием и бромированием бензилцианида; чистота их проверялась анализом на галоид. Остальные вещества брались готовыми (Кальбаумовские препараты, которые перед работой перегонялись).

Опыты ставились с пиридином в бензольном растворе и с метилатом натрия в метиловом спирте. Реагирующие компоненты брались в эквимолекулярных отношениях и в концентрации 1 гр. мол. на литр. Температура $18^\circ-20^\circ$.

Реакцию с алкоголем не удалось провести как раз с наиболее интересными соединениями—галоидбензилцианидами. Они могут вступать во взаимодействие с CH_3ONa не только своим галоидом, но и группой CN , что совершенно затемнит картину; даже если взять избыток метилата, то все-таки результат опыта не даст понятия об активности первоначально взятого вещества, так как галоид будет отщепляться уже от продукта присоединения.

Измерение скорости реакции производилось обычным способом. После прибавления воды и удаления бензином непрореагировавшего галоидопроизводного ионизированный галоид осаждался $AgNO_3$.

Результаты опытов выражены в таблицах 1-й и 2-й. При полигалоидных соединениях вычисление процентов велось на один атом галоида.

Таблица 1.

Опыты с пиридином.

Гал. соедин.	Продолж. оп. .	3 дн.	7 дн.	15 дн.
$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	%	0,7%	1,4%	8,2%
$C_6H_5 \cdot CHCl_2$	Продолж. оп. .	3 дн.	—	15 дн.
	%	1,4%	—	2%

$C_6H_5 \cdot CCl_3$	Продолж. оп. .	--	7 дн.	15 дн.		
	%	--	1,20%	1,50%		
$C_6H_5 \cdot CH_2Br$	Продолж. оп. .	3 мин.	15 м.	1 ч.	3 ч.	6 ч.
	%	0,44%	2%	4,80%	12,9	17,8
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CN$	Продолж. оп. .	1 дн.	3 дн.	7 дн.		
	%	0,50%	0,85	0,93		
$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$	Продолж. оп. .	3 мин.	15 м.	30 м.		
	%	2%	3,8	6,2		
	Продолж. оп. .	1 ч.	3 ч.	6 ч.		
	%	7,60%	13,4	19,9		

Таблица 2.

Опыты с CH_3ONa

$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	Продолж. оп. .	1 ч.	6 ч.	24 ч.	72 ч.
	%	7,30%	23,9	52,6	73,1
$C_6H_5 \cdot CHCl_2$	Продолж. оп. .	1 ч.	—	24 ч.	72 ч.
	%	3,90%	—	5,9	7,1
$C_6H_5 \cdot CCl_3$	Продолж. оп. .	1 ч.	—	24 ч.	72 ч.
	%	6,20%	—	8,2	10,1
$C_6H_5 \cdot CH_2Br$	Продолж. оп. .	0,5 м.	3 м.	15 м.	1 ч.
	%	160%	23,5	45,4	72,1

Относительная активность вычислялась по времени, в которое реагирует одинаковый процент вещества. Полученные числа сопоставлены в таблицах 3-й и 4-й. За единицу принята скорость реакции бромистого бензила с пиридином. В опытах с метилатом натрия взята еще вторая единица (числа в скобках)—скорость взаимодействия $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ в CH_3ONa .

Таблица 3.

Относительные скорости реакции с пиридином.

Гал. соединен.	Относит. скорость реакции при:							
	10%	20%	30%	40%	50%	100%	150%	200%
$C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	1,5 . 10 ⁻³	1,7 . 10 ⁻³	2,4 . 10 ⁻³	2,8 . 10 ⁻³	3,3 . 10 ⁻³	5,1 . 10 ⁻³	—	—
$C_6H_5 \cdot CHCl_2$	2,9 . 10 ⁻³	0,8 . 10 ⁻³	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CCl_3$	9,8 . 10 ⁻⁴	5,8 . 10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CH_2Br$	1	1	1	1	1	1	1	1
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CN$	8 . 10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN$	—	3,5	2,8	2,4	2,2	1,5	1,2	17

Таблица 4.

Относит. скор. реакции с $\text{CH}_3\text{O Na}$

Гал. соединен.	Относит. скор. реакции при							
	4 ⁰ /о	5 ⁰ /о	10 ⁰ /о	15 ⁰ /о	20 ⁰ /о	30 ⁰ /о	40 ⁰ /о	50 ⁰ /о
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$		2,2 (1)	2,1 (1)	2,05 (1)	29 (1)	— (1)	— (1)	— (1)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$	0,58 —	0,23 (0,1)	0,015 (0,007)	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$	—	1,15 (0,5)	0,03 (0,014)	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$	— —	— —	— —	524 (256)	— (139)	— (76)	— (68)	— (67)

Таблица 5.

ВЫВОДЫ.

1) Влияние природы галоида.

Гал. соединен.	Относит. акт.						
	0—5 ⁰ /о	5—20 ⁰ /о	15 ⁰ /о	20 ⁰ /о	30 ⁰ /о	40 ⁰ /о	50 ⁰ /о
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (с пиридином)	435	235	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBrCN} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHClCN}$ (с пиридином)	1000	—	—	—	—	—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Br} : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ (с CH_3ONa)	—	—	256	139	76	68	67

2) Влияние накопления галоидных атомов.

Здесь опытов пока сделано слишком мало и результаты их колеблются. В общем, сравнивая $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHCl}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_3$, можно сказать, что накопление атомов хлора в одном звене рядом с бензольным кольцом уменьшает активность и по отношению к аминам и по отношению к алко-
олятам.

Таблица 6.

3) Влияние группы CN.

Гал. соединен.	Огнос. активн. по пиридину.			
	10/0	до 50/0	5—100/0	10—150/0
$C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CN : C_6H_5 \cdot CH_2Cl$	0,5	—	—	—
$C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CN : C_6H_5 \cdot CH_2Br$	—	2,7	1,85	1,35

Группа CN оказывает прямо противоположное действие на разные галоиды. Активность брома заметно возрастает, активность хлора падает.

4) Влияние природы действующего на галоидное соединение реагента.

В условиях наших опытов, т. е. в растворах концентрации 1 N (и при том C_5H_5N в бензоле, а CH_3ONa в метиловом спирте,) метилат натрия оказывается во много раз более сильным реагентом. Количественные соотношения пока вывести трудно, так как захвачены совершенно различные промежутки процентов.