

Теория мезостроения органических соединений.

.....Die Konstitutionsformel soll ja doch
schliesslich Ausdruck des ganzen chemischen
Verhaltens sein..... I. H. van't Hoff.

ПРЕДИСЛОВИЕ.

Предлагаемая работа была окончена в 1920 году, и посему я имел возможность использовать только доступную в то время литературу (до 1914 г.). Я считаю необходимым напечатать эту работу теперь без всяких изменений, лишь с некоторыми сокращениями такую, как она была закончена в декабре 1920 г. К этому решению меня побуждают следующие причины: 1) литература военного времени останется для нас еще долгое время недоступной; 2) полученные нами обзоры (Пуммерер, Генрих) свидетельствуют, что разрабатываемая мною тема весьма оживленно обсуждается, и я не считаю возможным задерживать далее печатание; 3) основные законы и следствия моей работы, как мне кажется, не изменятся в результате использования новейшей литературы. Могли бы быть приведены только новые примеры, но так как и старые мною приводимые до сих пор не вполне разъяснены, то я думаю, что их замена не играла бы большой роли; 4) что касается основной проблемы вращения плоскости поляризации, то мне удалось использовать Zentralblatt, так что главный вопрос будет освещен вполне современно.

О Г Л А В Л Е Н И Е.

	СТР.
Введение.	2
Категория углеродистых связей и основная идея	2
I. Теория ароматических соединений.	
1. Строение бензола и его производных	6
2. Теория диригирования	14
3. Стерическое препятствие	19
II. Теория изомерии.	
1. Криптохимический полиморфизм	22
2. Геометрическая изомерия.	
а) Этиленовые соединения	24
б) Азотистые соединения	30
III. Теория вращения плоскости поляризации.	
1. Причины вращения.	
2. Величина молекулярного вращения.	
а) Индекс оптически-активных веществ.	
б) Влияние циклизации.	
в) «Амезные» вещества и их молекулярное вращение.	
Закключение.	
1. Терминология мезотеории и формулировка основного закона.	
2. Методы построения мезоформул.	
3. Заключительные замечания и сводка	33

Примечание редакции. Часть III от автора не поступала.

«Органическая химия есть столь же химия углерода, сколь и химия водорода».

Органическая химия представляет собою отдел учения о веществе, занимающийся соединениями углерода, в силу чего она и называется *Kohlenstoff-chemie*. Поводом к такому выделению этой области послужили характерные особенности углеродных соединений, которые находят свое выражение в резко выраженной способности углеродных атомов к соединению друг с другом. Как известно, углеродные атомы образуют то, что называется скелетом органического соединения, но подобно тому, как скелет не представляет всего организма, так и органические соединения не состоят из одного углерода. Громадное большинство органических соединений содержит наряду с углеродом также и другие элементы, из которых наиболее часто присутствует *водород*. Без всякого преувеличения можно сказать, что число органических соединений, не содержащих водорода, исчисляется лишь единицами. Углерод представляет собою прочную основу строения органических соединений и реальный фундамент классификации. Естественно, что при исследованиях и особенно при теоретических толкованиях и обобщениях различных явлений, главная роль всегда и везде приписывается углероду. На водород до сих пор обращали очень мало внимания—он был *пасынком* органической химии. Однако точное разграничение явлений, в которых главную роль играет углерод, от таковых же, где доминирующее значение принадлежит водороду, бывает иногда весьма затрудненным. При исследовании различных явлений, мы везде и всюду имеем совместное присутствие, как углерода, так и водорода и их одновременное влияние, так что, если мы объясняли до сих пор большинство явлений свойствами углеродного атома, то мы делали некоторую логическую ошибку, ибо явления могли базироваться, как на свойствах углерода, так и на свойствах водорода.

Настоящая работа представляет собой попытку выяснить значение водорода в органической химии, ибо, как мне кажется, последний играет не только важную, но иногда и доминирующую роль. Это относится особенно к явлению возникновения побочных валентностей, которые, как я стараюсь это доказать ниже, почти никогда не возникают у углерода, но *исключительно у водорода*, проявляющего в таком случае *двувалентность*. Я думаю, что мне удастся поднять значение водорода до той же степени, что и углерода. Этим и объясняется несколько парадоксальное заглавие этого абзаца.

ВВЕДЕНИЕ.

Категории углеродистых связей и основная идея.

Среди бесчисленного разнообразия углеродистых связей, разнообразия, как качественного, так и количественного, можно наметить следующие пять категорий:

1. Жирная простая связь (в этане).
2. Алициклическая простая связь (в гексаметилене).
3. Ароматическая простая связь (в бензоле).
4. Связь между углеродными атомами в этилене.
5. Углеродная связь ацетилена.

Намеченные категории углеродистых связей, как показывает простой арифметический расчет, различаются между собой по «*интенсивности обмена* *сродством*» между углеродными атомами. Они расположены по степени возра-

стания этой интенсивности. Разница в обмене сродством между этими категориями не есть постоянная величина. Без сомнения разница между второй и первой категориями не столь велика, сколь между второй и третьей. И последняя с своей стороны меньше, чем разница между четвертой и пятой. Эти категории суть лишь некоторые промежуточные состояния, между которыми существует большое число других связей, причем эти градации измеряются исчезающе малыми величинами. Кроме того, я полагаю, что каждая категория (особенно это ясно для этиленовой связи) может приближаться к любой соседней категории, ибо нам известны как случаи полной инертности двойной связи, так и весьма легкого разрыва сдвоенной с присоединением других атомов. Связь бензола ведет себя иногда подобно нафтеновой, как, например, у полизамещенных циклов, в других же случаях она представляет собой типичный этиленовый комплекс и т. п.

Если бы мы хотели в этих предельных случаях отметить только формальную сторону, то естественно, что установление новых категорий было бы совершенно бесполезно: это было бы лишь новое усложнение вопроса. Однако кроме арифметического расчета существуют также и более глубокие причины к установлению новых категорий. Согласно вышесказанному, я представляю себе весьма постепенные, почти незаметные переходы от одной категории к другой и, так как до сих пор мы не имеем ни метода, ни соответственной единицы для измерения силы сродства во всех органических соединениях, то ясно, что мы не можем считать ту или иную связь в одном случае вдвое или втрое более сильною, чем в другом. Посему ради единообразия я буду обозначать каждую углеродную связь одним штрихом, причем там, где арифметический расчет указывает на более интенсивный обмен, я буду ставить более жирную черту. Относительная ширина этих черт будет, конечно, вполне произвольной. Таким образом, мы получим следующие обозначения (чертеж 1-й).

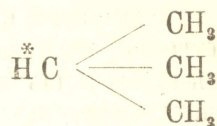
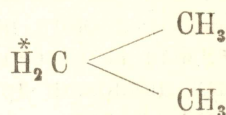
Я полагаю, что *интенсивность обмена сродством оказывает непосредственное влияние на характер водородного атома, находящегося при данной углеродной связи*. И именно, чем интенсивнее обмен или чем прочнее данная углеродная связь, тем слабее связь между углеродом и водородом. Иными словами, остаточное сродство водородного атома прямо пропорционально прочности соседней углеродной связи—чем более потребляется сродства на взаимное насыщение углеродных атомов, тем подвижнее водород при этой связи.

Основание к вышесказанному допущению я вижу в следующих фактах. Как известно, нитрование углеводов протекает при различных условиях в зависимости от того, берем ли мы жирное соединение, нафтен, или ароматический углеводород. Так концентрированная азотная кислота почти не действует на нормальные жирные углеводороды. Водород не замещается даже и при нагревании, ускоряется лишь реакция окисления. В ряду нафтеноев действие концентрированной азотной кислоты протекает несколько энергичнее. Так, для получения нитро-цикло-гексана из гексаметиленов достаточно нагревания лишь до 50°. Бензол, принадлежащий к следующей категории, уже столь охотно нитруется, что бывает необходимо прибегать к охлаждению. И такие вещества, как фенол, нитрируются легко даже разбавленной кислотой. Что касается четвертой категории, то здесь нет соответствующего экспериментального материала, в силу легко идущей реакции окисления. То же самое можно сказать и об ацетилене.

Таким образом, в трех первых категориях картина достаточно ясна, ибо очевидно, что чем прочнее углеродная связь, тем легче идет нитрование. Вследствие чисто технических затруднений мы не можем получить непосредственного доказательства о замещении водорода при двойной и тройной связи. Однако мы имеем целый ряд косвенных указаний.

Если между двумя углеродными атомами находится двойная связь, то каждый из них насыщает по две единицы сродства своего соседа. Как у того,

так и у другого связь с водородом по сравнению с простой связью весьма ослаблена. Мы имеем здесь два одинаковых углеродных атома и, следовательно, две группы водородных атомов. Мы могли бы в таком случае испытать их активность в двух пунктах. Однако с нас достаточно создать подходящие условия лишь у одного углеродного атома, ибо и в таком случае мы могли бы проверить наши предположения. В таких именно условиях находятся вторичные и третичные углеродные атомы. Действительно, хотя эти атомы и не вполне в тех же условиях «интенсивности обмена сродством», как в случае двойной или тройной связи, однако в более или менее аналогичных.



Водородные атомы при таких углеродах значительно активнее, чем у неразветвленных парафинов во втором случае и на конце цепи в первом; они обычно нитруются охотнее других. Но, само собой разумеется, это указание лишь косвенное и не отличается особой убедительностью.

Почти тоже самое можно сказать и о реакции сульфирования. Совершенно аналогично вышесказанному серная кислота не реагирует на холоду с жирными соединениями, реагирует лучше с нафтенами, хорошо с ароматическими углеводородами и дает с двойной и тройной связью продукты окисления и присоединения.

Таким образом, мы имеем весьма ясную постепенность в активности водородного атома в первых трех категориях и некоторое указание на легкую замещаемость при двойной связи. Как доказательство весьма большой подвижности водорода ацетилена служит его общеизвестная способность замещаться на металл—способность, присущая всегда лишь весьма активным водородным атомам. Эти последние обычно присоединены к углеродным атомам, отягченным сложными радикалами.

Таким образом, примем *предварительно*, что *чем прочнее углеродная связь, тем подвижнее находящийся при ней водородный атом*.

Существует целый ряд фактов, побуждающих нас принять для хлора совершенно обратное. *Чем прочнее углеродная связь, тем прочнее связан галоид с данным углеродом*.

Галоид в жирном ряду при действии гидроокиси натрия легко отщепляется, причем на его место становится гидроксил. Его подвижность характеризуется, между прочим, той легкостью, с которой при действии SO_2 он отщепляется от углерода:



Отщепление галоида у нафтенон значительно труднее. Здесь скорость реакции уже менее, причем требуется более сильное нагревание, чем в жирном ряду. Прочность галоида в ароматическом ряду общеизвестна, и я не буду об этом говорить. Удаление галоида, стоящего при двойной связи, представляется уже весьма трудным делом. Так, например, KCN не реагирует с $\text{CH}_2:\text{CHBr}$ и хлор менее подвижен в $\text{CH}_2:\text{CCl}.\text{CH}_3$ чем в $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{Cl}$ и т. п.

Галоидпроизводные ацетилена исследованы до сих пор слабо, ибо это весьма неудобные вещества: они ядовиты, взрывчаты и загораются на воз-

духе. Во всяком случае при хорошо известных $\text{HC}:\text{CCl}$ и $\text{HC}:\text{CBr}$ до сих пор не получено $\text{HC}:\text{CCN}$ что, очевидно, зависит от малой подвижности галоида. Таким образом, я полагаю, что из пестрого и не всегда правильно расположенного ряда фактов мы можем сделать следующие выводы:

1. Чем прочнее в каждом отдельном случае углеродная связь, тем слабее связь водорода с данным углеродом.

2. Во многих случаях галоид тем прочнее связан, чем прочнее углеродная связь.

Я воздержался бы от высказывания этих положений, если бы из них не вытекали непосредственно весьма важные следствия. Эти следствия освещают громадное количество фактов, казавшихся до сих пор загадочными и не соединенными никакой общей законностью. Все последующее изложение я представляю себе, как продолжение доказательства несомненной достоверности вышеустановленных основных положений.

Из первого положения непосредственно следует, что чем слабее связь водорода с углеродом, тем более остаточное сродство у первого. Это создает в высшей степени благоприятные условия для образования связи водорода с другими, чем углерод, атомами, т. е. для возникновения при нем побочной валентности.

Эта побочная валентность будет, очевидно, тем сильнее, чем прочнее соседняя углеродная связь, т. е. она будет очень слабой в жирном ряду, сильнее у нафтеннов, сильной у бензола и возможно, что очень сильной при двойной и тройной углеродной связи. Эта побочная валентность при наличии определенных условий будет, конечно, более охотно насыщаться побочными валентностями таких атомов, которые обладают большим сродством к водороду, т. е. галоидами, кислородом и азотом. Не исключена также возможность, что два остатка различных водородных атомов будут насыщаться взаимно. Такие условия могут возникнуть не только в одной молекуле, но также и между различными молекулами, вызывая, таким образом, возникновение молекулярных соединений.

Я полагаю, что прочность галоида при углероде находится в большой зависимости от соседства водорода. Именно, если по соседству находится водородный атом, обладающий остаточным сродством, то это остаточное сродство насытится остаточным сродством галоида. Это и обусловит прочность последнего, ибо тогда он будет вполне насыщенным и, следовательно, более инертным, чем прежде. В силу возможного проявления трехвалентности у галоида не исключены также и те случаи, когда один галоид будет насыщать два соседних водородных остатка. Так как обычно остатки у водорода в жирном ряду очень малы, то галоид и прикреплен здесь лишь к углероду; в силу чего он и подвижен. В нафтенновом ряду водород обладает уже большим остатком, в силу чего здесь галоид связан прочнее. Общеизвестная прочность галоида в ароматическом ряду обуславливается большими остатками у бензольных водородов, вполне насыщающих галоид. Тоже самое можно сказать и про двойную и тройную связь.

Таким образом, я представляю себе строение галоидо-производных вышеозначенных категорий следующим образом (чертеж 2-й).

Однако, как я уже сказал в пункте втором стр. 5 прочность галоида зависит не всегда прямо от интенсивности обмена сродством между углеродными атомами. В действительности остаток галоида не бывает насыщенным, если по соседству с ним нет водорода с достаточным остатком; в силу этого первый проявляет большую активность. Это наблюдается при замещении соседнего водорода различными радикалами, как например, метилом. Об этом буду говорить подробно ниже.

Все последующее изложение посвящено доказательству того, что, если мы примем, что подобные зависимости имеют место, то для нас станет ясным

целый ряд важных проблем органической химии; так, например, своеобразие производных бензола, явления диригирования, так называемый «криптохимический полиморфизм», многие «стереохимические» явления, как например, феномен стерического препятствия и, что особенно важно, *причины «геометрической» изомерии*. Последняя проблема вполне разъясняется предлагаемой ниже теорией. Кроме того, эта теория дает возможность внести значительную долю ясности также и в находящийся в столь безнадежном положении вопрос о зависимости между стрессом и величиной вращения плоскости поляризации. Проблема структурных причин оптической активности также может быть поставлена несколько острее, чем прежде.

Остаточное сродство водородного атома есть нечто иное, как *Вернеровская «побочная валентность»*, т. е. это валентность, более слабая, чем главная и вполне того же качества. Однако для удобства номенклатуры я позволю себе называть эту побочную валентность «*мезовалентностью*». В соответствии с этим структурные формулы с мезовалентностями мы будем называть «*мезоформулами*» и такие структуры вообще — «*мезоструктурами*». Тогда главная валентность будет называться «*протовалентностью*» и соответствующие структуры «*протоструктурами*». Для формул, где обозначено только распределение сродства, мы введем термин — «*распределительные формулы*». Прилагаемые схемы иллюстрируют вышесказанное (чертеж 3-й).

В соответствии с предлагаемой терминологией связь между кислородом и водородом в мезоформулах будет называться «*мезосвязью*» и циклы, содержащие подобные мезосвязи, — «*мезоциклами*».

ЧАСТЬ I.

Теория ароматических соединений.

Глава I.

МЕЗОСТРОЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ.

Из третьего пункта, стр. 2, ясно, что я представляю себе бензольную связь, как нечто целое. Ни центральных связей, ни чередования простых или двойных. Все углеродистые связи бензола совершенно одинаковые и обмен сродством, превосходя ординарную связь, не достигает в то же время двойной. Каждый углеродный атом обладает некоторым малым остатком, которым он и удерживает водородный атом. Вследствие равенства этих остатков C—H—связи также одинаковы, чем и обуславливается равнозначность водородных атомов. Каждый водородный атом является не вполне насыщенным, ибо, как это следует из основных положений, в данном случае, благодаря интенсивному обмену сродством, лишь незначительная часть последнего направляется к водородному атому. Вследствие этого водородные атомы обладают значительным остаточным сродством, направленным от молекулы и возможно, что и взаимно компенсирующимся. Все вышесказанное можно иллюстрировать схемой (черт. 4-й). Что же касается производных бензола, то они представляют собой совершенно другую картину. Лишь только какой либо радикал под влиянием тех или иных причин входит в ядро, последнее реагирует на изменение условий полным «*перераспределением*» сродства. Обмен сродством между одними углеродными атомами возрастает и уменьшается между другими. Это сказывается также и на водородных атомах, причем связь одних с углеродом становится прочнее и их остаточное сродство уменьшается, у других же слабее, что весьма увеличивает их мезовалентности. Схемы таких пертурбаций я даю ниже, здесь упоминаю о них лишь для характеристики атомных связей в бензоле. Таким образом, предлагаемая формула не представляет ничего принципиально нового — это есть лишь эклектическая модификация старых. Равно-

мерное распределение сродства мы находим у целого ряда авторов (Флоршейм, Гебгард и др.), принцип «перераспределения сродства» при вхождении нового субституента принимается в настоящее время почти всеми химиками. Особое слабое соединение водорода совершенно определенно высказывается Обермюллером в его теории замещения. Везде лишь умалчивается о *значительных остатках у водорода*, и явления, отсюда проистекающие, обычно приписываются углеродным атомам. Между тем, если принять, что водородные атомы в бензоле действительно связаны лишь слабо, что, как показывают экспериментальные факты, стоит вне всякого сомнения, то необходимо, исходя из теории Вернера, признать, что *водородные атомы бензола должны обладать значительной мезовалентностью*. Само собой разумеется, что принцип *зависимости* этой мезовалентности от интенсивности обмена сродством углеродной связи до сих пор нигде не упоминается и высказывается здесь впервые.

Кроме общеизвестных фактов, говорящих в пользу существования значительных мезовалентностей у водородных атомов бензола, я позволю себе напомнить о замечательной способности метилов в гексаметил-бензоле весьма легко замещаться на галоид. Этот факт является, как мне кажется, единственным известным в литературе, когда метил можно с такой легкостью заместить на галоид. Ясно, что углеродные атомы ядра могут образовать с метилами лишь весьма малые связи, что большая часть их сродства потребляется на взаимную компенсацию и что они, следовательно, не могут прочно связать водородные атомы, т. е. что *водородный атом ядра должен обладать сильной мезовалентностью*.

Второй факт кажется мне более убедительным, и посему я остановлюсь на нем подробнее. Речь идет об изомерии бензолгексахлоридов и гексабромидов и о неожиданных свойствах этих изомеров. Что касается бензолгексахлоридов, то их изомерия была впервые наблюдаема Метьюсом¹⁾. Метьюс получил бензолгексахлорид, пропуская хлор через раствор гидроокиси натрия, покрытой слоем бензола. Полученная таким образом кристаллическая масса была разделена перегонкой с водяным паром, причем один из изомеров улетучился. Метьюс назвал его α -модификацией. Он плавился при 151°; β -модификация была выделена из остатка от перегонки и ее температура плавления была 310°. Она отличалась от α -меньшей растворимостью и большей устойчивостью: в то время, как β -модификация при нагревании легко разлагалась на соляную кислоту и трихлорбензол и легко отщепляла соляную кислоту при действии спиртовой едкой щелочи, α -модификация разлагалась едким натром лишь при длительном кипячении и не изменялась при действии цианистого калия; β -модификация последним весьма легко разлагалась. Попытки превратить одну модификацию в другую потерпели неудачу, не удалось также и синтезировать бензолгексахлориды из соляной кислоты и трихлорбензола.

Синтез бензолгексахлорида был предпринят еще ранее Метьюса Маккеном в 1887 г.²⁾ Маккен предполагал получить бензолгексахлорид при замещении гидроксильных групп инозита хлором. Отрицательный результат Маккен объясняет отсутствием у бензолгексахлорида симметричной структуры.

Первые структурные формулы этих соединений были даны Метьюсом. По его мнению, α -модификация есть производное циклогексана, между тем как β -модификация содержит еще связи между хлор-атомами, причем образуется еще один цикл (чертеж 5-й).

Существование этого цикла и обуславливало большую устойчивость этой модификации.

В том же году Фридель³⁾ предложил рассматривать оба изомера, как стереоизомеры и именно, как Байеровские цис и трансизомеры. По его мнению

¹⁾ Soc. **59**, 165 C. 1891. I. 661.

²⁾ C. r. **104**, 1719.

³⁾ Bull. [3] **5**, 130. C. 1891. I. 661.

α —модификация имеет только четыре галоида с одной стороны плоскости цикла, а β —модификация все шесть. Однако Фридель не приводит никаких доказательств своего утверждения.

В 1898 году появилось новое сообщение Метьюса ¹⁾, в котором он дает попытку объяснить изомерию бензолгексахлоридов, исходя из формулы бензола Колли (чертеж 6-й).

Меньшая устойчивость β —изомера объясняется по Метьюсу близостью водорода и хлора в первой схеме. Однако он замечает, что образование $\alpha\alpha$ —трихлорбензола не объясняется формулой Колли, при этом он полагает, что и формула Кекуле мало помогает делу.

Засим в разработке данной темы замечается довольно большая пауза и только в 1912 г. появляется сообщение Ван-Линдена о работах в данной области ²⁾. Линдену удалось выделить из реакционной смеси еще два изомера, которые он назвал γ —и δ —бензолгексахлоридами. Соединение γ было изолировано и анализировано, его свойства также были подробно исследованы, δ —изомер в силу малых выходов не был исследован. γ —изомер плавится при 112° , δ —же при 130° . Линден поставил количественное исследование реакции разложения бензолгексахлоридов на соляную кислоту и трихлорбензол. Пользуясь термическим анализом, Линден нашел, что во всех случаях образуется, главным образом, $\alpha\alpha$ —трихлорбензол. В небольших количествах получаются также и другие изомеры. Что же касается скорости разложения, то α —изомер разлагался тотчас же по прибавлении едкого калия для β —же требовалось четверть часовое кипячение.

Что касается γ —изомера, то в этом сообщении о нем нет никаких определенных указаний.

В факте изолирования двух новых изомеров Линден усматривает крушение всех предыдущих формул. Линден полагает, что наиболее вероятной здесь является цис-транс-изомерия и, так как здесь нет никаких поводов к установлению той или иной конфигурации, то он и не дает никаких структур. Он предполагает, что соляная кислота отщепляется от двух соседних углеродных атомов, что всегда и везде имеет место. Действительно, изолирование четырех изомеров как будто говорит в пользу Байеровской изомерии. Начальные формулы Метьюса не выдерживают критики уже потому, что совершенно непонятно, почему хлор в одном соединении одновалентен, в другом же при тех же самых условиях трехвалентен. Кроме того, применение формулы Колли к объяснению изомерии невозможно уже потому, что эти состояния Колли рассматривает, как некоторые предельные и что в действительности имеет место непрерывное движение этих атомов. Если же предположить, что в силу каких нибудь причин соотношение между фазами этих колебаний могло бы измениться, то число изомеров было бы без всякого преувеличения бесконечным.

Можно также привести целый ряд возражений и против нафтенных формул. Уже в 1871 г. Зинин ³⁾ наблюдал, что цинк в спиртовом растворе очень легко отнимает галоид от бензолгексахлорида, причем снова получается бензол. Столь простой и легкий переход от нафтенного ряда к ароматическому никогда и нигде не наблюдался. Наоборот, мы хорошо знаем, что этот переход очень труден и что он связан с большими изменениями в энергии молекулы. Странным кажется и то обстоятельство, что все бензолгексахлориды весьма устойчивы по отношению к сильным кислотам, даже при нагревании. Как известно, азотная кислота окисляет весьма легко нафтены даже если в цикле нет никаких субституентов. Присутствие же шести галоидов естественно должно весьма ослабить ядро и создать особенно благоприятные

¹⁾ *Proc.* 1897/8, **185**, 232.

²⁾ *B.* 45, 231.

³⁾ *C.* 1871, 284.

условия для окисления. Неустойчивость шестизамещенных нафтенон подтверждается также и тем обстоятельством, что все попытки синтезировать бензолгексахлорид из нафтенон потерпели неудачу. Соответственное же нитросоединение удастся весьма легко получить. Так Маккен получил гексанитро-гексаметилен из инозита ¹⁾. Из всего вышесказанного я прихожу к заключению, что галоид в бензолгексахлориде связан не с углеродом, а с водородом. Трех изомерам Линдена я приписываю следующее строение (чертеж 7-й).

Которая из этих формул принадлежит α —, β —или γ —изомеру, я затрудняюсь сказать, хотя вещество II должно быть наиболее устойчивым, ибо здесь каждый хлор связан с двумя водородными атомами.

Вышеозначенные схемы иллюстрируют лучше, чем другие, свойства бензолгексахлоридов. Так, столь удивительная лабильность галоидов с легким возвратом снова к бензолу становится понятной, ибо бензольное ядро здесь остается совершенно нетронутым. Устойчивость по отношению к кислотам объясняется тем, что водородные атомы не имеют больше остатков и потому первоначальный продукт присоединения, обычно необходимый для процессов замещения, не может образоваться.

Той же самой нетронутостью бензольного ядра объясняются и неудачные попытки перехода от нафтенон к бензолгексахлоридам. Неудачи Линдена при получении промежуточных продуктов замещения с двумя или четырьмя галоидами также понятны, ибо при вхождении двух атомов хлора в распределении сродства не происходит никаких изменений, в силу чего условия остаются прежними и реакция тотчас же протекает дальше. Кроме того при присоединении галоидов по вышеозначенным схемам происходит образование новых колец из углерода, водорода и хлора, которые в этом случае являются пяти и шестичленными и в силу этого по современным воззрениям весьма устойчивыми.

Но особенно ясен механизм образования ас—трихлорбензола при отщеплении соляной кислоты, что не могло быть объяснено никем из предыдущих авторов. Однако об этом я скажу несколько ниже.

Таким образом, я утверждаю, что водородные атомы бензола обладают весьма сильной мезовалентностью, которой они и связывают присоединяющиеся галоиды. Несомненно, что при реакции замещения сначала образуются продукты присоединения, совершенно аналогичные вышеупомянутым. Существование таких промежуточных продуктов никем не отрицается, хотя до сих пор они весьма плохо характеризованы. Я позволю себе здесь привести свои соображения по этому вопросу, причем я полагаю, что при всей их гипотетичности они все же обладают известной долей вероятности, ибо здесь в значительно большей степени, чем прежде, принимается во внимание избирательное сродство отдельных атомов.

Если мы представим себе два соседних водородных атома бензола по схеме 1, чертеж 8-й, то естественно предположить, что двуатомная молекула галоида, обладающего большим сродством к водороду, чем к углероду, присоединится к 1 с образованием схемы 2. Однако, как только произойдет присоединение брома к водороду, то первый отнимет от него больше сродства, чем его имеется у мезовалентности. В силу этого связь углерода с водородом, и без того весьма слабая, ослабевает настолько, что достаточно будет весьма незначительного влияния, чтобы ее вполне разорвать (схема 3). Разрыв связи между галоидами, причем другой галоид замещает освободившуюся валентность углерода, может быть объяснен теми же соображениями. При этом разрыв между галоидом и соседним водородом вообще говоря не происходит, ибо сродство брома к водороду значительно сильнее, чем к углероду. Эта связь остается не тронутой. Когда бром соединяется с углеродом, то он приближается к со-

¹⁾ С. г. 104, 1719.

седнему водородному атому настолько, что мезовалентность последнего насыщается сродством галоида и, таким образом, возникает новая мезосвязь, т. е. галоид здесь является трехвалентным, согласно схеме 4.

Несколько иными будут отношения в случае действия азотной кислоты. Очевидно, что продукт присоединения будет здесь комплексом, схема 1, чертеж 9-й, ибо кислород обладает гораздо большим сродством к водороду, чем к азоту. Так как при этой реакции отщепляется вода, то следующая ступень будет схема 2, где группа NO_2 присоединяется азотом к углероду. Наконец, мезовалентность соседнего водорода насыщается вторым кислородным атомом, что дает схему 3. Совершенно аналогичное рассуждение может быть приложено и к случаю сульфирования, действия циана и т. п.

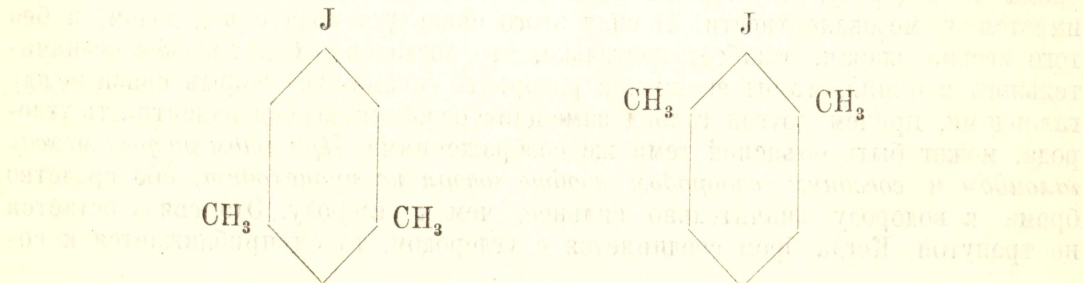
В результате мы получаем две категории схем: в первом случае мезовалентности водорода соединяются непосредственно с атомом, присоединенным к ядру, во втором случае они направляются ко второму от ядра атому. Это обстоятельство, как выяснится позднее, представляется весьма важным.

Вышеприведенные рассуждения могут быть применены также и не только в случае непосредственного замещения водорода ядра. Замещение также и других атомов и радикалов может быть представлено такими же схемами. Рассмотрим, например, замещение сульфоксила на гидроксил. Строение сульфогруппы в ядре соответствует схеме 1-й, чертеж 10-й. При действии едкого калия образуется первичный, весьма неустойчивый продукт присоединения, 2. Засим отщепляется KHSO_3 и гидроксил становится на его место. В следующий момент мезовалентность соседнего водорода насыщается остатком кислорода (схема 3). Совершенно аналогично может быть также иллюстрировано окисление и другие процессы.

Все вышесказанное было бы, само собой разумеется, лишь метафизикой, если бы мы не могли найти для предлагаемых схем фактического обоснования. Я позволю себе напомнить здесь о некоторых свойствах простых производных бензола. Эти свойства до сих пор не объяснялись никакими особенностями структурной формулы.

Наиболее важным здесь представляется прочность заместителей в бензоле, достигающая совершенно определенной степени и ограниченная определенными условиями. Эти условия не стояли до сих пор ни в какой связи с особенностями строения. Как известно, галоид весьма легко отщепляется из боковой цепи в то время, как его связь с ядром весьма прочна. Во всяком случае это является справедливым для монозамещенных производных.

Я думаю, что это прочно базируется, главным образом, на том обстоятельстве, что галоид связан здесь с тремя атомами в противоположность насыщенной жирной цепи, где он моновалентен в общепринятом смысле этого слова. Это положение доказывается, между прочим, и тем фактом, что замещение соседних с галоидом водородных атомов всегда чрезвычайно ослабляет его положение в ядре. Так например, для того, чтобы удалить иод из 3,5-иодксилола требуется нагревать последний с HJ и фосфором до 182° в то время, как из 2,6-иодксилола галоид удаляется уже при 100° .



Ясно, что в первом случае он удерживается также и соседними водородными атомами, в то время, как в 2,6-иодесилоле он прикреплен лишь к одному углероду.

Общезвестен также загадочный на первый взгляд факт необычайной прочности хлора в метахлорнитробензоле по сравнению с таковой же в о-хлорнитробензоле. Факт трудно объяснимый даже и влиянием групп через посредство ядра, что, как увидим ниже, могло бы быть применимо к случаю с иодесилолом.

Мне кажется, что это очень просто объясняется тем, что в первом случае хлор связан с тремя атомами, а во втором лишь с двумя. Возможность соединения водородного атома, находящегося между Cl и NO₂ с кислородом нитрогруппы отпадает в силу большого сродства водорода к хлору чем к кислороду. Но в этом случае может играть роль также и еще один фактор, на который укажу ниже.

То же самое можно сказать и о прочности OH-группы. Известно, что фенол чрезвычайно трудно этерифицируется, что объясняется тем, что у его кислорода совершенно не имеется остаточного сродства. При замещении же соседних водородов на различные радикалы этерификация протекает значительно легче.

Особенно убедительны в этом отношении свойства карбоновых кислот и ароматических кетонов. При некоторых условиях карбоновые кислоты могут терять свой карбоксил, выделяя его в виде CO₂, причем на место углерода становится водород. Наиболее простым случаем является такая потеря при повышении температуры. Здесь также обнаруживаются отношения, совершенно необъяснимые с точки зрения классической структурной теории. Так, например, бензойная кислота теряет карбоксил лишь при 400°, ее же замещенные при температурах, значительно низших, особенно легко разлагаются O-замещенные кислоты, как свидетельствует о том нижепомещенная таблица:

бензойная	400°
O-оксибензойная	220°
3, 4, 5-триоксибензойная	200°
2, 4, 6-тринитробензойная	100°
2, 4, 6-триоксибензойная	100°

Ясно, что во всех этих случаях карбоксил сильно ослабляется тем, что теряет соседние H-атомы, с которыми он был соединен. Это подтверждается также тем обстоятельством, что удаление карбоксила из ядра также понижает температуру разложения. Так фенил-уксусная кислота разлагается уже при 300° в противоположность—400° бензойной. В то же время другие изомеры замещенные бензойной кислоты обладают весьма значительной прочностью: м-оксибензойная кислота, например, перегоняется без разложения.

Те же рассуждения можно применить к гетероциклическому ряду, ибо наименее устойчивыми кислотами ряда пиридина будут те, карбоксил которых стоит рядом с азотом. А при последнем, как известно, водородного атома нет.

Другая область явлений стоит чрезвычайно близко к только что описанной. Klages¹⁾ еще в 1899 году наблюдал, что ароматические кетоны, имеющие оба ортоводородных атома замещенными, очень легко разлагаются при действии фосфорной кислоты на жирные кислоты и соответствующие углеводороды, в то время, как незамещенные весьма устойчивы. Те же отношения обнаружил и Hoogewerff²⁾ при действии на соответствующие кетоны серной кислоты. Надо полагать, что в данном случае также играют роль вышеприведенные соображения. Устойчивые соединения имеют карбонильный кислород, прикрепленный

¹⁾ В. 32, 1549.

²⁾ С. 1901. II. 1117.

к двум Н-атомам; при замещении же этих атомов на радикалы мезосвязи уничтожались и группа обладала значительным остаточным сродством, обуславливающим ее активность.

Упомяну еще об одном обстоятельстве, как мне кажется, говорящем в пользу предполагаемых структур. Как известно, фенол представляет собой значительно более сильную кислоту, чем спирты жирного ряда. Надо полагать, что такая слабая связь водорода с кислородом обусловлена здесь тем, что кислород, если можно так выразиться, истощен мезовалентностями соседних Н-атомов. У него столь много идет на это сродства, что водород не может при нем прочно держаться. Другое дело в жирном ряду, там мезосвязей нет, и посему кислород прикрепляется лишь к углероду и водороду, причем последний будет иметь, конечно, малый остаток, благодаря значительной силе связи с кислородом.

Такие предположения подтверждаются, также и тем обстоятельством, что при замещении соседних Н-атомов на CH_3 кислотность фенола сильно падает: электропроводность О-крезола значительно ниже фенола, и он не растворим в противоположность последнему, в аммиаке.

Все вышеизложенные явления представляют, все же, лишь небольшую часть тех пертурбаций, которые имеют место в ядре при вхождении в него субституента. Одной из самых важных причин совершенного изменения свойств бензола является *перераспределение сродства между углеродными атомами с одной стороны и между углеродом и водородом с другой*. Дело в том, что существуют две категории групп, различающихся более или менее резко по своему отношению к углеродному атому ядра: одни группы образуют в общем случае прочные связи с последним, другие же слабые. К числу первых групп принадлежат COOH , SO_3H , NO_2 , CN , вторая же категория будет OH , NH_2 , CH_3 и галоиды.

Как видно, это разделение совершенно соответствует влиянию этих групп на активность двойной связи. Известно, что COOH , SO_3H , NO_2 , CN весьма ослабляют активность двойной связи, если они соединяются с углеродом при ней. Гидроксил же, амидогруппа и метил обычно активируют ее, т. е. скорость реакции присоединения к ней различных аддендов значительно увеличивается с замещением на эти радикалы водорода при двойной связи. Это объясняется обычно тем, что группы первой категории берут много сродства от С-атома в силу чего присущая этим атомам парциальная валентность Тиле настолько уменьшается, что в иных случаях присутствие двойной связи в соединении ничем не обнаруживается. Активирующее действие гидроксила и т. п. приходится объяснить обратным допущением, именно, что эти радикалы образуют с углеродом более слабые связи, чем то было у него с водородом и, следовательно, получившийся излишек идет на увеличение парциальной валентности. То обстоятельство, что галоиды, не смотря на то, что они ослабляют двойную связь, образуют, все же, слабую связь с углеродом ядра и что, не смотря на это, они, все же, в ядре сидят прочно, будет выяснено несколько ниже.

Раз мы принимаем принципиально неравномерное распределение сродства, то мы должны допустить, что при вхождении в ядро столь различных по потреблению сродства субституентов естественно должны возникнуть два типа явлений: при вхождении тяжелой группы сродство распределится по одной схеме, при вхождении же легкой группы схема распределения будет иная. Рассмотрим первый случай, схема которого будет иметь следующий вид (чертеж 11, схема I).

Если к углероду 1 ядра присоединяется радикал, требующий от него большего количества сродства, чем прежний Н, то очевидно этот углерод в состоянии будет насытить лишь небольшую часть сродства своих соседей. Последнее в свою очередь, получив некоторый избыток сродства в силу ослабления

1—2 и 1—6 связей, будут в состоянии более прочно удерживать, как углероды 3 и 5, так и свои водородные атомы. Совершенно тоже рассуждение применимо и по отношению к углеродам 3 и 5: вследствие усиления 3—2 и 5—6 валентностей, их связь как с углеродом 4, так и с своими Н—атомами ослабеет. Углеродный же атом 4, имея две ослабленных углеродных связи, будет в состоянии весьма прочно удерживать свой водородный атом. В изображенной здесь «распределительной формуле» прочные углеродные связи обозначены жирными чертами, ослабленные—тонкими и ослабленные С—Н—связи пунктиром.

Повторяя совершенно аналогичные рассуждения для случая вхождения легкого субституента, мы получим следующую схему (чертеж 11, схема II).

И в той и другой схеме, для большей наглядности различная сила С—Н—связей иллюстрируется различным их расстоянием от ядра.

Я привел эти формулы, не принимая во внимание мезосвязей, могущих, конечно, и в данном случае иметь место.

Если принять, что входящий субституент в случае, если он содержит атомы, обладающие избирательным сродством к водороду, вступает, как то изложено выше, в соединение с соседними Н—атомами, то это даст возможность привести в систему обильное количество фактического материала, не связанного до сих пор никакими законностями. Как мы видели, субституенты, образующие слабую связь с углеродом, суть OH , NH_2 и др. Согласно схемам, выведенным на черт. 9, они будут соединены с водородом через посредство O и N , т. е. мезовалентности будут у атомов, соединенных непосредственно с углеродом. Образующие же прочные связи, т. е. COOH , SO_3H , NO_2 , будут соединены также с кислородом, но не соединенным в данном случае с углеродом ядра, а отделенным от него некоторым другим атомом. И в том, и в другом случае последствия от этого будут совершенно одинаковы. Если мезовалентность водорода возьмет некоторую часть сродства у гидроксильного кислорода фенола, то естественно, что связь его с углеродом еще более ослабеет, а это поведет в свою очередь к увеличению разницы между силой отдельных связей в ядре, т. е. *неравномерность распределения сродства усилится*.

Если же мезовалентность водорода у бензойной кислоты направится к карбонильному кислороду карбоксила, то это вызовет ослабление связи кислорода с углеродом, т. е. последний в состоянии будет упрочнить свою связь с ядром. Следовательно, и здесь явление неравномерного распределения сродства обострится, ибо связь карбоксила с ядром прочнее С—Н—связи.

Такое влияние мезовалентностей на связь с ядром и проистекающие отсюда изменения в распределении сродства, являются видимо решающими в целом ряде случаев, ибо оказывается, что все группы, имеющие сродный водороду атом непосредственно соединенным с углеродом ядра, образуют с последним непрочные связи. В то же время группы, соединенные с мезовалентностью водорода вторым от ядра атомом, всегда образуют прочные связи. Так, слабые связи дают OH , NH_2 , галоиды, прочные же COOH , SO_3H , CN .

Итак, согласно вышесказанному, окончательные распределительные формулы для двух категорий монозамещенных бензола будут иметь следующий вид (чертеж 12-й).

Как видно из этих схем, здесь намечается четыре различных типа С—Н—связей.

1. Связи, где углерод имеет одну прочную валентность и одну слабую, к водороду же идет слабая, т. е. атомы 2,6 в бромбензоле и 3,5 в бензойной кислоте.

2. Связи, где при тех же условиях Н имеет прочную связь, т. е. 3,5 в бромбензоле и 2,6 в бензойной кислоте.

3. Связь 4-атома в бромбензоле: очень слабая, ибо у углерода две прочных связи.

4. Связь 4-атома в бензойной кислоте—очень прочная, ибо у углерода две слабых валентности.

Уяснению смысла этих градаций посвящена следующая глава.

Г л а в а II.

ТЕОРИЯ ДИРИГИРОВАНИЯ.

Уже достаточно беглого взгляда на распределительные формулы бромбензола и бензойной кислоты, чтобы понять, что вхождение второго субституента и в том, и в другом случае будет происходить в совершенно различных местах ядра. Вновь входящий субституент будет замещать, конечно, более слабо связанный водород, ибо именно здесь отщепление галоидоводорода, воды и проч. согласно механизму, изложенному на черт. 9, будет происходить с наибольшей легкостью и данный изомер будет в реакционной смеси преобладающим. Такими «пунктами наименьшего сопротивления» в первой схеме будут атомы: 2, 4 и 6, т. е. здесь будет получаться много *p*- и мало *o*-изомера, во второй же схеме замещение будет идти у атомов 3 и 5 и в значительно меньшей степени у 2-атома. Другими словами, первая категория субституентов будет *o*-*p*-диригирующими группами, вторая же *m*-диригирующими.

Таким образом, устанавливается совершенно новый признак для *o*-*p*-диригирующих групп с одной стороны и для *m*-с другой. *O*-*p*-диригирующими будут группы, насыщающие мезовалентности водорода сродством атома непосредственно соединенным с углеродом ядра, *m*-же диригирующими—насыщающие их вторым от ядра атомом.

Предлагаемая теория весьма напоминает теорию Флюршейма¹⁾, но сходство это лишь внешнее. Различие этих двух теорий сводится в главных чертах к следующему:

1. Распределение сродства у Флюршейма совершенно обратное предлагаемому, ибо Флюршейм принимает во внимание не «абсолютный» характер отдельной группы и ее отношение к двойной связи, а действительную ее прочность в ядре. Как я уже указывал, истинная прочность в ядре зависит от нескольких факторов и характерной для данной группы считаться не может.

2. Флюршейм оставляет совершенно без внимания Н-атомы, приписывая главную роль в реакции замещения углеродным атомам, обладающим, по его мнению, остаточным сродством. В силу такого допущения у Флюршейма не намечается разницы между *o*- и *m*-водородами (см. критику Голлемана)²⁾.

3. В качестве характерного признака диригирования групп Флюршейм указывает на присутствие в *m*-диригентах ненасыщенных О и N атомов совершенно не объясняя, почему их присутствие обуславливает *m*-диригирование.

Приведенных доводов, мне кажется, достаточно для уяснения существенного отличия теории Флюршейма от предлагаемой. Это отличие становится еще более ясным и обоснование новой теории более прочным из обсуждения нижеприводимого фактического материала.

Как известно, Голлеман, сопоставляя силу диригирования различных групп расположил их в некоторый ряд в порядке убывания этого влияния.

С другой стороны исследования того же автора и других химиков дали возможность судить об относительных количествах образования различных изомеров при вхождении второго субституента. Сопоставление этих результатов дано в прилагаемой таблице.

¹⁾ В. 39, 2015.

²⁾ J. f. prakt. Ch. 74, 157 (1906).

	Cl	Br	J	SO ₃ H	NO ₂
OH	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2)
NH ₂	4 (2)	4	4	4 (2)	4 (2)
Cl	4 (2) (3)	4 (2) (3)	4	4	4 (2)
Br	4 (2) (3)	4 (2) (3)	—	4	4 (2)
J	4	4	4	4	4 (2)
CH ₃	4 (2)	4 (2)	4 (2)	4 (2) (3)	4 (2) (3)
COOH	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
SO ₃ H	—	3	—	3 (4)	3 (2) (4)
NO ₂	3	3	—	3 (2) (4)	3 (2) (4)
CN	—	—	—	—	3

Здесь радикалы, находящиеся в ядре и помещенные в вертикальном ряду, расположены в порядке убывания силы их диригирования, т. е. согласно предлагаемой теории в порядке упрочнения связей с углеродом у замещаемых водородов. В горизонтальном ряду помещены вторые входящие, цифры же в клетках обозначают получающиеся изомеры, при чем первым стоит тот, выходы которого наибольшие. Анализ данных этой таблицы во многих пунктах свидетельствует о реальности существования мезосвязей у водорода. Так мы видим, что во всех случаях выходы о-изомера очень малы. Если мы вспомним схемы, изображенные на черт. 12, то увидим, что действительно о-водороды обладают весьма малым остатком, ибо они почти всегда соединены с не насыщенными атомами субституента. М-диригирующие группы совсем не дают о-изомеров, или дают их лишь в ничтожных количествах, что объясняется тем обстоятельством, что о-водороды здесь насыщены особенно сильно, ибо на каждый из них приходится по одному кислороду. Кроме того и связь их с ядром обладает повышенной прочностью в силу явления неравномерного распределения сродства.

Я сказал, что о-водороды почти всегда соединены с субституентом. Действительно, иногда могут быть случаи, когда этого соединения нет, если у субституента нет ненасыщенного атома. К числу таких групп относится, например, CH₃.

Здесь мезовалентность о-водородов остается ненасыщенной и надо ожидать больших выходов соответственного изомера.

Опыт вполне подтверждает это предположение, ибо, напр. при замещении толуола, получается обычно о-изомера даже больше, чем пара. В общем же случае выходы о- и р- почти одинаковы. Отсутствием связи с соседними водородами объясняется и наиболее слабая сила диригирования метила.

Мезосвязи не усиливают здесь неравномерного распределения сродства, как то имеет место в других случаях, а вместе с тем и не ослабляют пара и орто-связей.

Итак, теперь мы можем в окончательной форме высказать основы теории диригирования. Все группы разделяются на две категории: одни группы имеют ненасыщенный атом, непосредственно прикрепленным к ядру, или во-все его не имеют. Это будут о-р-диригирующие. Сила их диригирования будет

уменьшаться с уменьшением силы сродства этих ненасыщенных атомов к водороду, ибо это обуславливает неравномерность распределения сродства. Сила эта будет наиболее слабою у групп, не имеющих ненасыщенных атомов. Вторая категория групп имеет ненасыщенный атом *вторым* от ядра, причем здесь исключения из этого правила не наблюдается. Это будут м-диригирующие группы. Здесь сила диригирования будет расти обратно по сравнению с первой категорией, т. е. по мере уменьшения сродства к водороду, что может быть объяснено совершенно также, как и в первой категории. Здесь наиболее сильным будет COOH , а слабой NO_2 : как раз в первой на два водорода приходится лишь один кислород, у второй на каждый водород по одному кислороду. Конечно, связь с ядром будет увеличена у карбоксила сильнее, чем у нитрогруппы.

В предлагаемой схеме находится также вполне определенное место для фенила, о-р-диригирование которого плохо укладывалось в рамки предыдущих теорий. Действительно, эта группа, как известно, весьма ослабляет двойную связь и, следовательно, по Голлеману она должна быть м-диригирующей. Раз она ослабляет двойную связь, значит она берет много сродства у углерода т. е. образует с ним прочную связь. А это по Флюршейму есть признак также м-диригирования. Неопределенный термин «стерического влияния» Обермюллеровской теории также мало разъясняет суть дела, ибо это влияние у фенила должно быть очень велико, что также по Обермюллеру присуще м-диригентам. С точки зрения предлагаемой теории вопрос вполне ясен: углерод ядра, обладающий лишь весьма малым сродством к водороду, конечно, никоим образом не может насыщать мезовалентность о-водородов, а это и есть признак о-р-диригирования.

Предлагаемая теория, как мне кажется, удовлетворительно объясняет также еще два вопроса, обычно связываемых с каждой новой попыткой в данной области. Измерение скоростей реакции при вхождении второго заместителя показало, что скорость р-замещения обычно весьма превосходит таковую же при м-замещении. Голлеман, исходя из бензольной формулы Кекуле, объясняет это явление тем обстоятельством, что р-замещение имеет место в случае присутствия в ядре заместителя, активирующего двойную связь. В таком случае скорость этого замещения, имеющего место по концам сопряженной системы, значительно превосходит скорость присоединения по месту третьей двойной связи. Если же в ядре стоит группа повышающая активность двойной связи, то присоединения по концам сопряженной системы нет, а идет лишь присоединение по третьей двойной связи. Так как последняя ничем не активируется, то оно и протекает медленно. Однако объяснение Голлемана наталкивается на непреодолимое затруднение в случае дифенила. Здесь в ядре имеется фенил-группа, весьма сильно понижающая активность двойной связи, а замещение все же идет по месту о-р. Галоиды, дающие о-р-замещение, также отнюдь не могут быть причислены к активирующим двойную связь группам.

Различие в скоростях реакции замещения, видимо, базируется на том обстоятельстве, что в том и другом случае мы имеем водородные атомы *обладающие мезовалентностями различной силы*. Как я указал в конце предыдущей главы, в монозамещенных бензола мы в общем случае будем иметь *четыре типа водородных атомов*, различающихся по прочности их прикрепления к ядру. Сообразно распределению сродства в р-диригированном ядре, наиболее слабо будет связан р-атом и несколько прочнее о-атомы, в м-же диригированном наиболее слабо связанными атомами будут атомы 3 и 5. Но в обоих этих случаях прочность прикрепления тех и других атомов будет неодинакова. Так р-атом в бромбензоле будет прикреплен к углероду, несущему *две прочных* углеродных связи, в то время, как м-атомы бензойной кислоты будут прикреплены к углеродному атому, обладающему *одной прочной и одной слабой* валентностью, т. е. они будут прикреплены прочнее, чем р-атом у бромбензола. Это и иллюстрируется в распределительных формулах черт. 12 более длинной

линией связи у р-атома бромбензола по сравнению с м-атомами бензойной кислоты. Если мы вспомним теперь механизм замещения, изложенный на стр. 9, то для нас станет ясно, что скорость отщепления элементов воды, галоидоводородов и пр. в первом случае будет значительно больше, чем во втором. Но мало того. Согласно предлагаемому механизму необходим еще один Н—атом для передачи субституента на освобождающуюся валентность. Такими атомами в бромбензоле будут атомы 3 и 5, а в бензойной кислоте лишь атом 4, ибо 2 и 6 атомы связаны с карбоксилем. Но 3 и 5 атомы бромбензола связаны слабее с ядром, чем атом 4 бензойной кислоты, ибо первые находятся у С—атома с одной прочной и одной слабой валентностью, а второй у такого же с двумя слабыми валентностями, т. е. 3 и 5 атомы бромбензола будут обладать более сильной мезовалентностью, чем атом 4 бензойной кислоты. Таким образом скорость реакции присоединения замещающего реагента у бромбензола будет больше, чем у бензойной кислоты. Итак, как в первой фазе процесса замещения, т. е. в фазе образования первичного продукта присоединения, так и во второй фазе, т. е. в отщеплении H_2O , HCl и пр. скорость реакции у р-диригированного ядра будет больше, чем у м-диригированного. Отсюда ясно, конечно, что и скорость всего процесса замещения в первом случае будет больше, чем во втором.

Вторым необъяснимым до сих пор фактом является различие прочности галоида в м-и о-р-положениях в хлорнитробензоле. Дело в том, что галоид в о-хлорнитробензоле связан весьма слабо и легко отщепляется при действии различных агентов, в то время, как в м-хлорнитробензоле он прикреплен весьма прочно. Слабо связан он также и в р-хлорнитробензоле.

Если мы принимаем, что вхождение одного заместителя в ядро обуславливает там неравномерное распределение сродства и вызывает этим мезосвязи, то естественно допустить, что тоже самое будет иметь место и при вхождении последующих заместителей, причем, конечно, каждый новый входящий будет оказывать свое влияние сообразно своей природе. Эти влияния безусловно будут складываться с влиянием уже имеющегося субституента, в результате чего для каждого особого случая мы будем получать некоторую особую *распределительную формулу*. Конечно, относительная сила диригирования здесь также будет сказываться и картина в общем получится весьма сложная. Наметивши здесь единицу для сравнения и хотя бы приблизительное различие в степени диригирования, можно было бы составить распределительные формулы для всевозможных случаев замещения; однако, не принимая во внимание силы диригирования отдельных групп, посмотрим, каковы будут распределительные формулы для различных хлорнитробензолов.

Складывая две распределительные формулы, составленные по вышеуказанным принципам для нитробензола и для хлорбензола, мы получим следующие три схемы (чертеж 13-й).

Здесь обозначения прочности отдельных связей в принципе не отличаются от прежнего: утолщение линии есть увеличение прочности, переход ее в пунктир-ослабление. Как видно из полученных схем, положение хлора во всех трех случаях совершенно различное. Так в о-хлорнитробензоле он стоит у углеродного атома, имеющего одну прочную и одну слабую валентность. В этом отношении его положение в м-изомере тождественно. Однако в то время, как в о-хлорнитробензоле он соединен с Н—атомом, обладающим значительной мезовалентностью, в м-изомере при нем Н—атом, прочно прикрепленный к ядру и посему мало активный. Это обстоятельство, как мы знаем, играет весьма существенную роль при реакциях замещения, ибо первая фаза будет состоять в образовании продукта присоединения. Ясно, что скорость будет больше у о-изомера, чем у мета-, т. е. хлор в последнем случае будет казаться прикрепленным более прочно.

Сравнивая теперь м-изомер с р-изомером, мы можем сделать те же самые выводы. У р-изомера Н-атомы соседние с хлором безусловно обладают большим остатком, чем Н-атомы м-изомера. Значит и здесь реакция замещения пойдет быстрее, чем в м-хлорнитробензоле. Ясно, что она пойдет здесь также быстрее, чем в самом хлорбензоле, ибо здесь связь хлора с водородом не столь прочна, как в последнем.

Если мы теперь, согласно вышеизложенным принципам, построим распределительные формулы для всевозможных пар заместителей, то отсюда мы можем вывести ряд законностей для вхождения третьего. Однако, ради экономии места, я не буду об этом здесь говорить. Упомяну только об одном интересном предельном случае.

При построении всевозможных распределительных формул для четырех радикалов (двух орто- и двух мета) оказалось, что у изомеров I и II (чертеж 14-й) распределение сродства совершенно равномерное. Это дало повод полагать, что данные соединения должны быть особенно устойчивыми. И действительно напр. 4,6—диоксибензол—1,3—дикарбоновая кислота представляют собой весьма устойчивые и хорошо исследованные вещества. Изомеры же III, IV и V имеют в распределительных формулах столь ослабленные связи, что соответствующие соединения, повидимому, не должны были бы существовать. Совершенно неожиданно это вполне совпало с литературными данными. Так, 2,5—диоксибензол—1,4—дикарбоновая кислота до сих пор неизвестна. Кислота же 3,6—диоксибензол—1,2—дикарбоновая и 2,5—диоксибензол—1,4—дикарбоновая оказались весьма неустойчивыми, ибо немедленно по образовании перегруппировывались в соответствующую хиноидную форму. Такое различие в степени устойчивости столь близких изомеров не может не казаться очень странным и совпадение их свойств с распределительными схемами свидетельствует о том, что последние видимо имеют под собой некоторые основания. Однако, до подробного и обстоятельного изучения этого вопроса я приводить здесь этих схем не буду.

Вспомним теперь факт, оставленный нами в свое время совершенно необъяснимым, именно образование ас—трихлорбензола при разложении бензолгексахлоридов. Теперь, я думаю, можно дать ему надлежащее освещение. Пусть в одной из данных на черт. 7 схем, скажем первой, под влиянием тех или иных причин, например, при повышении температуры, как то собственно и имеет место при разложении, в каком либо месте молекулы отщепится HCl (чертеж 15-й). Тогда сейчас же соседний хлор станет на освободившееся место и с его вхождением в ядро разыграются только что разобранные явления, т. е. сродство в ядре расположится неравномерно, в силу чего связи углерода с различными Н-атомами существенно изменятся. Эти пертурбации будут вполне определенного типа, ибо хлор принадлежит к числу о-р-диригирующих групп. Следовательно, с его вхождением в ядро сильно ослабеет связь р-водорода и несколько менее о-водорода. Это вызовет дальнейшее отщепление HCl сначала у р-углерода, к которому после этого станет хлором 3 и засим у о-атома, куда станет хлором 5, т. е. получится как раз ас—трихлорбензол. Это нормальный ход реакции и посему выходы этого изомера будут преобладающими. Не исключена также возможность и одновременного отщепления первых двух частиц HCl, или же отщепление у м-атома, но, вероятно это ничтожно, посему малы и выходы других изомеров. С небольшими изменениями это рассуждение может быть повторено и для других форм. Итак, образование ас—трихлорбензола покоится здесь исключительно на явлениях р-диригирования хлоратома.

Строение нафталина с вышеизложенной точки зрения представится в следующем виде. Так как мы группы, потребляющие много сродства, причисляем к мета-диригентам, то, очевидно, к последним может быть также и причислена «бензольная цепь», под которой следует понимать разорванное бен-

зольное ядро. Таким образом, если мы в бензольное ядро введем две «бензольных цепи» в орто-положении, то мы получим протоформулу нафталина, а если обозначим происшедшее перераспределение сродства, то мы получим распределительную формулу, которая в данном случае будет вполне совпадать с мезоформулой, т. е. если мы введем один мета-диригент в ядро, то получим схему I, чертеж 16. Для построения мезоформулы для двух мета-диригентов мы поступим также, как и на стр. 17, т. е. мы сложим схемы, как для первого, так и для второго случая (чертеж 16). При аналогичном рассуждении относительно второго ядра нафталина мы получим такую же схему, что даст нам следующую мезоформулу (чертеж 17-й).

Уже поверхностного взгляда на строение достаточно, чтобы убедиться, что α -H-атомы слабо и β -сильно прикреплены к циклам. Это вполне соответствует основному свойству нафталина—легкой замещаемости α -H-атомов.

На этом я закончу рассмотрение явлений диригирования и перейду теперь к следующей категории явлений, стоящих в непосредственной связи со всем вышеизложенным.

Глава III.

СТЕРИЧЕСКОЕ ПРЕПЯТСТВИЕ.

Связь мезовалентностей водорода с группами, находящимися с ними по соседству, оказывает непосредственное влияние на связь этих групп с ядром, причем у р-диригентов эта связь ослабляется, у м-же усиливается. Раз мы допускаем, что это влияние распространяется в группе по направлению к ядру, то естественно, что и те связи, которые идут от первого от ядра атома к другим атомам, также будут испытывать на себе влияние мезосвязей. Таким образом, мы объяснили более кислый характер фенола по сравнению с жирными спиртами. Если мы разберем с этой точки зрения распределение сродства в карбоксиле, то мы придем непосредственно к тому, что носит название «закона эстерификации» Мейера.

В схеме для бензойной кислоты, изображенной на чертеже 12 не указано распределение сродства в карбоксиле. Восполним теперь этот пробел и посмотрим, как сродство распределится в карбоксиле самой бензойной кислоты и в карбоксиле ее о-замещенных производных. Так как согласно предлагаемой гипотезе о-водородные атомы бензойной кислоты соединены с кислородом карбоксила, то последний потребляет мало сродства от углерода. Это вызывает упрочнение связи с ядром и вместе с тем упрочнение связи с кислородом гидроксила. Повышенная же прочность связи гидроксильного кислорода с углеродом повлечет за собой ослабление связи первого с своим водородом. Это может быть иллюстрировано схемой I, черт. 19. Совсем иная картина получится при замещении соседних H-атомов на какие либо радикалы.

Мезосвязи в таком случае отсутствуют и, следовательно, кислород будет прочнее связан с углеродом. Это вызовет ослабление C-C и C-O связей по сравнению с предыдущим случаем и, следовательно, карбоксильный водород будет прикреплен прочнее к кислороду, чем в бензойной кислоте (схема II).

Итак, в обоих рассматриваемых случаях будет существенная разница в распределении сродства в карбоксиле, а, следовательно, и в активности отдельных его атомов: у бензойной кислоты водород будет связан слабее, у диметилбензойной прочнее. Так как процесс эстерификации и в том, и в другом случае в конечном результате состоит в отнятии воды, то естественно, что это отнятие у бензойной кислоты будет протекать легче, чем у ее о-замещенных. Совершенно обратные отношения мы находим у производных бензальдегида.

Как известно, Э. Фишером было найдено, что бензальдегид значительно труднее ацетиализуется, чем его о-замещенные. Этот факт считался вполне

противоречащим «закону эстерификации» и во всяком случае исключаящим какие бы то ни было «стерические» влияния. Если мы взглянем на вопрос с точки зрения мезотеории, то отношения будут вполне ясными.

В случае ацетализирования происходит выделение одной частицы воды из двух частиц спирта и одной альдегида. Таким образом, чем больше будет остаток у кислорода, т. е. чем слабее он будет прикреплен к углероду, тем легче пойдет реакция. Но кислород, очевидно, обладает большим остатком у замещенных бензальдегидов, ибо в самом бензальдегиде он связан с о-водородными атомами и, следовательно, вполне насыщен. Замещение же о-водородов на радикалы разрывает мезосвязи и остаточное родство кислорода освобождается (чертеж 18-й).

Приведу теперь несколько примеров с р-диригентами. Hantzsch¹⁾ обнаружил, что конденсация бензальдегида с анилином:



идет свободно у самого анилина, в то время, как симметрические трибром и тринитроанилины с бензальдегидом не реагируют. Здесь уместны совершенно те же объяснения, что и в предыдущих случаях. Сам анилин имеет следующее строение (I) чертеж 20-й, в то время, как у его замещенных мезосвязей нет (II). Естественно, что отщепление водорода у амидогруппы будет происходить легче в первом случае, чем во втором, ибо здесь связь азота с амидными водородами представляется ослабленной.

Теми же соотношениями объясняется и отсутствие реакции образования четвертичного основания у о-замещенных аминов. В первом случае мы имеем слабо связанные Н-атомы, следовательно, у них большие остатки и они могут удерживать галогид. В случае же замещения водорода на радикал, связь между Н и N в амидогруппе становится прочнее, остатки у Н меньше, и в силу этого образование четвертичного основания затрудняется.

Несколько более сложными представляются отношения у хинонов. Здесь замещение соседнего с СО-группой Н-атома влечет за собой обычно необыкновенно малую скорость реакции образования оксима. Более сложным по сравнению с предыдущим этот случай представляется потому, что здесь довольно трудно решить, к какой категории «препятствий» отнести данные явления. Усложняется вопрос также и тем обстоятельством, что распределение сродства в кольце хинона видимо будет совершенно иным, чем у бензола, т. е. хинон в этом отношении будет приближаться к жирным соединениям, ибо его двойная связь по своей активности существенно отличается от бензольных связей, да и благодаря связи кольцевого углерода с целым атомом кислорода о равномерном распределении сродства не может быть и речи. Посему этот случай следовало бы рассмотреть в другом месте, я же останавливаюсь на нем потому, что он имеет непосредственное отношение к явлениям «препятствия» у ароматических кетонов, а последнее обстоятельство имеет для нас выдающееся значение.

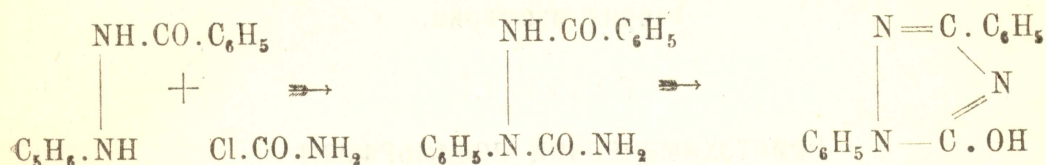
Итак, сродство в хиноне расположено неравномерно, ибо здесь имеется обычная жирная двойная связь и в силу этого водород при ней обладает сравнительно с бензольным водородом несколько большим остатком. Это непосредственно вытекает из основных положений, изложенных во введении. Этими остатками водород прикрепляется к хиконному кислороду (чертеж 21-й). Если принимать, что при реакциях оксимирования имеет место образование первичного продукта присоединения, то реакция с гидроксиламином будет протекать следующими фазами (чертеж 22-й).

Если же мы заместим водород на CH_3 , напр., то мезосвязи исчезнут. Не будет иметь места и образование первичного продукта присоединения, т. е. не пойдет и вся реакция.

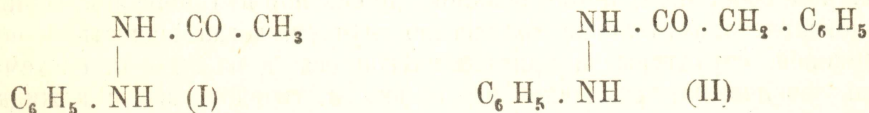
¹⁾ В 23, 2776.

Это подтверждается также и тем, что хлораниль, обладающий несомненно значительным остатком именно у кислорода, все же оксима не дает. Не дают также оксимов и о-замещенные ароматические кетоны, согласно вышеизложенному значительно менее устойчивые, чем их незамещенные аналоги. Последнее обстоятельство есть непосредственное следствие присутствия остатка у кислорода.

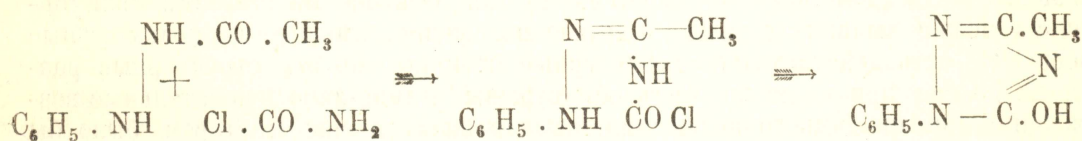
Реакция оксимирования идет также медленно и у незамещенных ароматических кетонов. Это обстоятельство и привело к установлению термина «химическое препятствие» именно, Рупе¹⁾ действуя хлорангидридом карбаминевой кислоты на β-бензоилфенилгидразин, не получил ожидаемого триазола:



Между тем, как эта реакция шла у ацетилпроизводного (I). Получался триазол также и если бралось вещество (II)



с одной стороны, т. е. если фенил отделялся от СО группой CH_3 и если действовали на те или другие гидразины не $\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, а фосгеном. Не вдаваясь здесь в подробности, я позволю себе просто привести ход процесса, как он мне представляется. Первичным продуктом здесь, видимо, будет не тот, что указывал Рупе, а следующий:



т. е. сначала здесь карбонил переходит в эноль, затем отщепляется вода и при последующем отщеплении HCl и таутомеризации получается соответствующий триазол. Основания к этому я вижу в том обстоятельстве, что было бы в высшей степени странно, что замена CH_3 на фенил в отдаленном уголке молекулы может оказывать влияние на прочность атома, отстоящего от фенила на N и C. Препятствие же первичной энोलизации совершенно ясно, ибо в случае фенила карбонильный кислород будет достаточно насыщен о-водородами первого, чтобы вступить в энोलизацию с водородом азота. В следующем сообщении Рупе²⁾ взял вместо фенила циклогексил и реакция хорошо пошла. Шла она, как я упоминал, и в том случае, когда между фенилом и карбонилем стояла CH_2 -группа. Ясно, что в последнем случае карбонильный кислород был совершенно свободен и мог энолизироваться, в случае же циклогексила мезовалентности если и были, то столь слабого порядка, что особого препятствия оказывать не могли.

Мезосвязи у карбонила, стоящего при бензольном остатке, служат причиной возникновения чрезвычайно важных явлений, описание и исследование которых будет предметом одной из глав следующей части. Я перейду теперь к изложению самых важных последствий предлагаемой гипотезы, последствий,

¹⁾ В 1900, 234.

²⁾ В 1903, 1094.

как мне кажется, наиболее убедительных. Если предыдущее изложение может во многом вызвать сомнения, если здесь встречались во многих местах недомолвки, неясности и преувеличения, если многое из того, что здесь сказано, приходилось принимать на веру и многие доказательства страдали существенным логическим недостатком *idem per idem*, то картина явлений, изложенных в последующей части, я надеюсь, сгладит это впечатление.

ЧАСТЬ II.

Теория изомерии.

Глава I.

КРИПТОХИМИЧЕСКИЙ ПОЛИМОРФИЗМ.

Обычно предполагается, что молекулы полиморфных веществ в силу известных причин обладают способностью располагаться в кристалле различным образом, чем собственно и «объяснялся» до сих пор полиморфизм. Однако, существует довольно значительное количество случаев, когда вещества совершенно одинаковой структуры и кристаллизующиеся в различных системах, обнаруживали физические различия не только в твердом, но и в жидком виде, расплавленном или же растворенном. Материал этот был собран в самое последнее время (1914 г.) и послужил поводом к возникновению сомнения в прежнем объяснении явлений полиморфизма.

Действительно, это объяснение при ближайшем рассмотрении не может не показаться односторонним. Так как никаких непосредственных экспериментальных данных, говорящих в пользу идентичности структуры полиморфных веществ в твердом виде не имеется, то для объяснения явлений полиморфизма можно выдвинуть также и другое положение, именно, что полиморфные вещества суть действительно структурные изомеры, но эти структурные различия до сих пор не могли быть обнаружены. Какие-либо основательные возражения против данного положения, высказавшегося еще Пастером, было бы весьма трудно привести и к данному взгляду начинают склоняться выдающиеся авторитеты химической науки. На место полиморфизма начинают выдвигаться другие учения, как-то: «валентная изомерия» *Вернера*, «хромозиомерия» *Ганча* и др. В данной главе я делаю попытку применить к объяснению явления полиморфизма теорию мезостроения. С этой точки зрения мы рассмотрим строение целого ряда веществ, проявляющих феномен полиморфизма.

Как известно, существуют две модификации бензофенона с т. пл. 48° и 26° . Вторая модификация образуется одновременно с первой, обычно же ее получают нагреванием и перегонкой вышеплавящейся формы. При заражении расплавленной 26° —формы кристаллом 48° —формы бензофенон кристаллизуется в последней, что, собственно, и дало повод к признанию здесь явлений полиморфизма. Только в самое последнее время (1914 г.) Шаум обнаружил некоторую разницу в рефракции и вязкости у той и другой формы в жидком виде. Та же разница наблюдалась и у п-толилфенилкетона. Это дало повод предполагать здесь «химическую» изомерию и Шаум предложил назвать это явление «*криптохимическим полиморфизмом*».

Штоббе вообще полагает, что с развитием экспериментальной техники вероятно возможно будет обнаружить разницу в физических свойствах всех таких полиморфных веществ в жидком виде и, таким образом, свести полиморфизм на некоторую структурную изомерию.

Применяя сюда принципы, изложенные в первой части, мы могли бы дать следующие структуры для двух бензофенонов (чертеж 23-й), при чем во втором случае С-О связь мыслится перпендикулярной к плоскости бумаги.

Согласно этим формулам, главная роль в возникновении изомерии принадлежит все тем же мезовалентностям водорода, насыщающим остаток кислорода. Это находит себе подтверждение в том обстоятельстве, что оба бензофенона дают только один оксим, ибо, как увидим позже, у ОН-группы мезосвязи могут быть лишь с одним орто-Н-атомом, а последние в бензофеноне равноценны. Что здесь участвуют именно ортоводороды, частью подтверждается тем, что полиморфизм наблюдается также и у р-диметилбензофенона, частью же тем, что м-атомы в силу р-диригирования ядра будут обла- дать весьма малым остатком.

Совершенно аналогичное отношение наблюдается и у целого ряда других кетонов. Как например, β -динафтилкетон имеет три модификации с т. пл. 125° , 140° и 164° . Предлагаемая теория предвидит в данном случае как раз три изомера (чертеж 24-й), в последнем случае карбонильный кислород снова мыслится над плоскостью чертежа. Конечно, решить при настоящем положении вещей, какой именно изомер соответствует той или другой формуле, весьма затруднительно. Только специальные исследования могли бы пролить свет на данный вопрос, ибо например, метилзамещенные динафтилкетоны до сих пор не приготовлены.

Две модификации флуоренкетона, полученные Штоббе¹⁾ также могут быть включены в круг рассматриваемых явлений. Однако здесь довольно трудно решить не только, какую формулу придать той или иной модификации, но и какие именно Н-атомы участвуют в изомеризации.

Гораздо благодарнее в этом отношении бензил. Его две модификации с т. пл. в 95° и т. кип. 314° , видимо, имеют такие структуры (чертеж 25-й), т. е. в одном случае карбонильный кислород насыщается мезовалентностями водорода ближайшего фенила и водорода другого фенила; в другом же случае он связывается лишь с водородами ближайшего фенила. Как в той, так и в другой схеме образуются пяти и шестичленные циклы, что еще более увеличивает вероятность образующихся мезосвязей, ибо, как известно, пяти и шестичленные циклы являются наиболее устойчивыми и, кроме того, стерически атомы, занимающие в цепи 1,5 или 1,6-положения, наиболее близки друг к другу. Образование в данном случае гетероциклов несколько не уменьшает правдоподобности высказанного, ибо трех или же четырех атомов углерода в цепи совершенно достаточно для определения ее конфигурации. Позднее мы увидим, что образование циклов является решающим фактором, позволяющим окончательно доказать справедливость предлагаемых структур.

Чтобы окончательно сделать ясным принцип построения мезоформул, приведу еще структуры метилфенилпикамидов.

Две модификации метилфенилпикамида 108° и 128° могут быть построены следующим образом (чертеж 26-й). В первом случае здесь образуется восьмичленный цикл, но устойчивость его может быть и значительной, ибо центральный N направляет две связи, идущие к ядрам под некоторым углом к плоскости чертежа, и, кроме того, сами ядра при известном положении могут обусловить и отсутствие в данном цикле вредных напряжений. Кроме того, последнее и вообще может здесь отсутствовать, ибо в цикл входят четыре атома с валентностью, меньшей четырех.

Вероятно в этой плоскости может трактоваться также и изомерия 3-метилмочевой кислоты и целого ряда других «криптоизомеров».

Я думаю, что вышеизложенного достаточно, чтобы уяснить себе окончательно суть дела. Многое из того, что сказано, покажется несколько произ-

¹⁾ В. 1916—17.

вольным и, вероятно, с накоплением фактического материала, как результата исследований, направленных именно в эту сторону, многое придется изменить. Однако есть некоторая надежда на то, что *принцип останется непоколебимым* и надежда эта поддерживается весьма совершенным *совпадением числа изомеров с предсказываемым мезотеорией*.

Г л а в а II.

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЯ.

А. Изомерия производных этилена.

Согласно изложенному во введении принципу прямой зависимости остаточного сродства водорода от степени интенсивности обмена сродством у соседних углеродных атомов, мы вправе ожидать значительных остатков у водорода, стоящего при двойной связи. В связи с этим надо ожидать проявления у ненасыщенных соединений весьма сильных мезосвязей. К числу основных свойств ненасыщенных соединений относится, как известно, проявление у них, при некоторых *до сих пор не вполне точно определенных* условиях, своеобразной изомерии. Эта последняя не могла до сих пор быть отнесенной ни к одному виду структурной изомерии, ибо этиленовые изомеры согласно самым тщательным изысканиям, имели идентичное строение, во всяком случае там, где вопрос рассматривался с точки зрения валентности *Франкланда*. Так как до сих пор проявление такого рода изомерии всегда было связано с присутствием двойной связи, то естественно причину данного явления относили к ней. Там, где изомерия наблюдалась и в отсутствии двойной связи царил теория «оптических» изомеров *Вант-Гоффа*, удобно разъяснявшая до сих пор все недоумения, в тех же случаях, когда двойная связь была, а изомерии не было, считали, что ее констатирование есть лишь вопрос времени и экспериментальной техники.

Вант-Гофф в 1881 году высказал мысль, что изомерия в данном случае базируется на пространственных соотношениях.

Вислиценус в 1887 году провозгласил теорию, согласно которой изомерия у ненасыщенных соединений обуславливается «*ригидностью*» двойной связи. Я не буду входить здесь в подробности всем известного учения Вислиценуса, занимающего видное место в каждом учебнике органической химии: определенное направление единиц сродства в пространстве, уподобление их некоторым материальным стержням, отсутствие в силу этого свободного вращения вокруг двойной связи, вращения, которое для ординарной связи безусловно приходится допустить—вот те основные положения, на которых покоится все построение.

После того, как принцип неизменяемости единиц сродства стал казаться химикам все более и более эфемерным, после того, как стало совершенно очевидным, что безграничное разнообразие активности органических соединений основано не на одном лишь различном соединении атомов, но и на силе и прочности их связей, естественно, что учение о ригидности двойной связи стало терять под собой почву. Последующие объяснения геометрической изомерии не дали в этом направлении ничего нового, а признание двойной связи за ординарную и углерод при ней за трехвалентный окончательно превратило явление геометрической изомерии в огромный вопросительный знак. Кроме того, все физические свойства изомеров сильно разнятся между собой, разнятся в столь же сильной степени, как и у истинных структурных изомеров. Так классические фумаровая и малеиновая кислоты имеют, как известно,

т. пл. 280° и 130° соответственно. Они сильно разнятся также и по константе диссоциации и по растворимости и по теплоте растворения и по удельному весу и по целому ряду других свойств. Короче говоря, это по всем признакам *настоящие структурные изомеры*. Сходство с последними подтверждается еще и тем обстоятельством, что геометрические изомеры во многих случаях проявляют различие и в химических свойствах. Так, некоторые изомерные галлоидпроизводные ведут себя различно по отношению к спиртовому КОН, изомерные кислоты дают соли, кристаллизующиеся с различным содержанием воды, у многих изомеров реакция присоединения брома по месту двойной связи идет с различной скоростью и т. д. Словом, все говорит здесь за то, что одного различия в расстоянии атомов и групп недостаточно, что перед нами истинные структурные изомеры, различие в строении которых до сих пор оставалось не выясненным.

Наконец, даже с чисто логической стороны учение о ригидности двойной связи не выдерживает критики, ибо *количество предсказываемых им изомеров не соответствует экспериментально найденному*. Если в случае меньшего количества изомеров и можно еще полагать, что со временем таковые будут найдены, то в случае *превышения* числа изомеров, действительно существующих, над теоретически предсказываемым приходится оставлять данный вопрос без ответа.

Согласно *Вислиценусу*, проявление геометрической изомерии покоится на ригидности двойной связи и вызванном в силу этого различном расположении атомов и групп в пространстве. Было бы очень трудно, что либо возразить по существу против первого допущения, ибо в этой области мы до сих пор ничего, кроме иллюстративных гипотез, не имеем. О природе атомных связей нам ничего неизвестно и лишь в самое последнее время электронная теория как будто прокладывает путь в эту область. Возможно, что вокруг двойной связи вращения и нет, но делать такое допущение сейчас мы не имеем никаких оснований, ибо явление геометрической изомерии при ближайшем рассмотрении покоится не только лишь на присутствии двойной связи и различных радикалов при ней. Я хочу здесь доказать, что радикалы эти *должны быть еще и вполне определенной природы*.

Применение в данной области теории мезоструктур в достаточной степени сглаживает все вышезамеченные шероховатости и вносит в исследуемый вопрос значительную долю ясности и, главное, логической сообразности. Если мы сопоставим все известные случаи геометрической изомерии и произведем подробный анализ их структур без всякой предвзятой идеи, то мы увидим, что для возникновения изомерии *необходимы три условия*, без которых данный род изомерии никогда не наблюдается. Именно в молекуле должны находиться:

- 1) *Водородные атомы с мезовалентностями.*
- 2) *Некоторые ненасыщенные атомы, обладающие сродством к водороду, так например, кислород, азот, хлор и др.*
- 3) *Должна существовать не одна лишь единственная возможность к образованию мезосвязи.*

Если же мы вспомним, что водород при двойной связи, согласно основным положениям мезотеории, обладает значительным остатком, то станет ясным, что *двойная связь нужна лишь для того, чтобы у водорода появилась мезовалентность*. Другими словами, геометрическая изомерия покоится не на присутствии двойной связи, а на *проявлении мезовалентности у водородного атома*. Совершенно очевидно, что раз есть водород с остатком и ненасыщенный атом с сродством к нему, то на лицо все условия для образования мезосвязи при замыкании, конечно, соответствующих циклов. А если таких возможностей есть *не одна*, то при тех или иных условиях могут возникать мезосвязи, то между одними атомами, то между другими, т. е. мы получим как в данном случае, так и в случае, описанном в предыдущей главе, *совершенно то же самое яв-*

ление, которое обуславливается совершенно одинаковыми условиями и для которого мы введем новый термин «мезоизомерия».

Таким образом, теперь ясно, как можно представить себе строение фумаровой и малеиновой кислот с точки зрения мезотеории, т. е. в данном случае водород при двойной связи в малеиновой кислоте будет связан с карбонильным кислородом своего карбоксила, в фумаровой же чужого, причем у малеиновой кислоты происходит совершенно свободное вращение вокруг двойной связи (чертеж 27-й). Как видно из этих формул, они вполне соответствуют химическим свойствам этих кислот. Совершенно очевидно, например, что образование ангидрида у фумаровой кислоты невозможно, в то время, как малеиновая может его легко дать. Благодаря различию в структуре они, естественно, будут обладать и различными физическими свойствами.

Совершенно аналогично будут построены структуры и у других этиленовых изомеров: водород при двойной связи в одном будет связан со своим ненасыщенным атомом, т. е. с атомом, стоящим у того же углерода двойной связи, в другом же с чужим, т. е., стоящим при другом углероде двойной связи.

Итак, основным условием для возникновения изомерии является возможность различного соединения водорода с остатком в одной части молекулы с атомом, обладающим к нему сродством в другой. Это положение подтверждается следующими фактами.

Геометрическая изомерия в ряду этилена никогда не наблюдается у углеводородов: она констатирована исключительно у галоидо-производных, кислот и кетонов, т. е. у соединений, имеющих галоид и ненасыщенный кислород. В данной области, несмотря на очень большое количество ненасыщенных углеводородов, геометрическая изомерия известна лишь у трех их представителей, именно у 2-бутена, стильбена и аллилпропенила.

Что касается 2-бутена, то его изомерия была обнаружена Вислиценусом, причем было найдено, что один изомер имеет температуру кипения $1,2^{\circ}$ — $2,7^{\circ}$, другой же 1° — $1,5^{\circ}$ при 754 м.м.

Но не из одного только этого признака Вислиценус заключает о существовании в данном случае изомерии, ибо, принимая лишь это во внимание, было бы чрезвычайно трудно поверить, что перед нами два разных вещества, ибо для того, чтобы понизить темп. кипения на 1° , надо ничтожнейшее количество примеси. Но и тот длинный обходный путь доказательства различного строения двух бутенов, который предпринял Вислиценус, не дает более убедительных результатов. Рассмотрим сначала способ получения двух изомеров. Исходными веществами являются тиглиновая и ангеликовая кислоты, причем принимается, что отличие в их строении чисто стерического характера, ибо здесь на лицо двойная связь черт. 28, схема I и II.

На эти кислоты действуют иодисто-водородной кислотой, причем получают два различных галоидопроизводных.

Дальнейшая фаза есть разложение этих двух кислот при действии водного раствора соды на CO_2 , NaI и бутен, причем здесь и предполагается образование из гидроидостереоизомеров изомерных бутенов. Однако, как известно, вопрос о строении ангеликовой кислоты никоим образом не может считаться окончательно разрешенным, ибо на ряду с формулой 2 возможна также и структура 3. Если бы это было так, то гидроидокислоты были бы лишь простыми структурными изомерами 4 и 5 и при отщеплении от них иодистого водорода мы получили бы один и тот же бутен. Возможно, что при кислоте 4 образуется небольшое количество α -бутена. Он кипит при 5° и эту примесь было бы весьма трудно отделить от 2-бутена. Это обстоятельство вероятно и обуславливает различие в температурах кипения обоих «изомеров».

Теперь проследим дальнейшие изменения бутена. На него действуют бромом и получают два дибромиды, два лишь по предположению Вислиценуса, ибо и до сих пор известен лишь один 2,3-дибромбутен, именно кипящий при 158°. Однако этот продукт Вислиценус считает смесью, ибо при действии спиртового КОН из него получается одна треть одного бромбутена, и две трети другого. Но и эти изомеры не могли быть выделены в чистом состоянии. Заключение же о различной активности Вг у предполагаемых изомеров базируется на наблюдении Хольца. Хольц¹⁾ обнаружил, что приготовленные им вышеописанным способом два монобромпсевдобутилена с различной скоростью переходили в кротонилен при действии спиртовой едкой щелочи. Однако эти два бромюра обладали температурами кипения, один, полученный из вышеупомянутого дибромиды при действии спиртового КОН, в 87—88°, другой же из кротонилену и НВг в 83—84°. Как видно, разница температур кипения здесь всего лишь 3—4°, что заставляет очень сомневаться в различии этих бромюров. Что же касается до различия скорости их реакции с спиртовой едкой щелочью, то здесь в единственном месте, кажущемся более или менее убедительным, мы ничего, кроме наблюдения не имеем—измерения скорости реакции произведено не было и заключение выводилось «на глаз». Правда, впоследствии столь малая разница температур кипения побудила Вислиценуса повторить работу Хольца, причем удалось у продукта из дибромюра и спиртового КОН повысить температуру кипения до 94°. Однако Вислиценус не исследовал ближе второй случай, т. е. бромюр из кротонилену, ибо возможно, что и там при более тщательной работе температура кипения повысилась бы и, таким образом, достаточных оснований для сравнения результатов получено не было.

На основании всего вышесказанного я беру на себя смелость утверждать, что *существует лишь один 2-бутен и один 2-бром—2-бутен* и, таким образом, этот случай не относится к «стереоизомерии».

Второй случай с аллилпропенилом столь мало исследован и температуры кипения его изомеров столь близки (идентичны), что не может быть никакого сомнения в отсутствии изомерии и здесь.

Но если у нас могут возникать очень большие сомнения в существовании изомерии у 2-бутена и аллилпропенила, то относительно стилибена двух мнений быть не может: здесь изомерия не подлежит ни малейшему сомнению. Оба изомера отличаются очень сильно по темп. кипения, оба выделены в чистом состоянии и изучены условия перехода их друг в друга. Для этого, действительно, единственного случая изомерии у углеводорода приходится сделать некоторое допущение, а именно, что *мезосвязи здесь могут возникать и между двумя ненасыщенными водородами*, допущение, основным принципам нисколько не противоречащее. Таким образом, для стилибена получим структуры (чертеж 29-й).

Итак, за единственным исключением изомерия у производных этилена наблюдается лишь у галоидопроизводных, кислот и кетонов, т. е. соединений, имеющих атомы, обладающие сильным сродством к водороду.

Вероятность этого положения подтверждается еще и тем замечательным обстоятельством, что *с заменой водорода на СН₃ изомерия непременно исчезает*. Так, известны два изомера у фумаровой кислоты, известны также два изомера у метилфумаровой кислоты—цитраконовая 91° и мезаконовая 202°. Диметил же фумаровая известна лишь в одной форме и ее стереоизомер до сих пор не получен. Теория мезоструктур его и не предвидит, ибо здесь нет водорода с остатком.

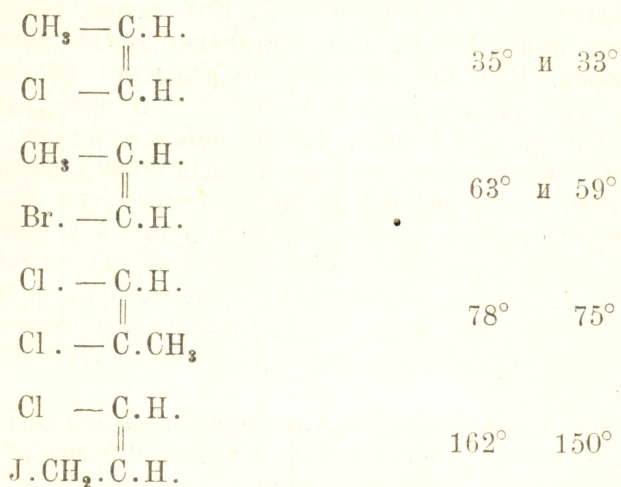
Замена же водорода на хлор не ведет к исчезновению изомерии, особенно в тех случаях, когда в молекуле еще остается водород с остатком. Особенно

¹⁾ С. 1889. I. 416.

интересен в этом отношении метилхлорстильбен, известный в двух модификациях: жидкой с темп. кипения 316° и твердой, плавящейся при 117° . Для них можно представить себе следующее строение (чертеж 30-й).

Замечательно, что хлор при действии спиртовой едкой щелочи отщепляется здесь лишь с большим трудом, что находится в полном соответствии с принципом, изложенным в введении.

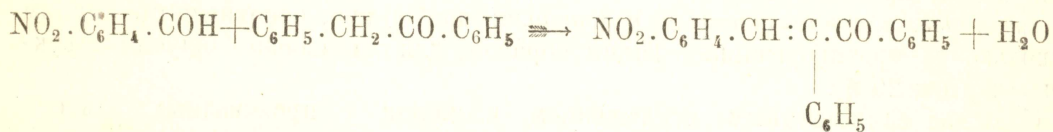
В тех случаях, когда наличие числа изомеров все же не соответствует предлагаемой теории, приходится вообще весьма сомневаться в существовании изомерии: константы изомеров обычно столь же близки между собой, сколь и у 2-бутена, несмотря на постоянную очень значительную разницу у заведомых изомеров. К числу таких сомнительных изомеров следует отнести следующие соединения:



и другие.

Разберем теперь два интересных случая изомерии, представляющей собой смесь физической изомерии с геометрической и объясняющихся с предлагаемой точки зрения способами, изложенными, как в предыдущей главе, так и в настоящей, в принципе, конечно, ничем не отличающимися.

Штоббе ¹⁾ действуя спиртовой едкой щелочью на продукт конденсации нитробензальдегида с дезоксибензоином под влиянием HCl , получил два O -нитробензальдезоксibenзоина и по три м-и р-нитробензальдезоксibenзоина.



Последние изомеры никак не укладываются в рамки стереоизомерии и их Штоббе причислил к некоторому новому виду изомерии, не дав однако этому явлению никакого объяснения. Вопрос о полиморфизме отпадал уже потому, что изомеры в расплавленном виде обладали совершенно различными свойствами.

Различны в оптическом отношении были также и их растворы.

Чтобы построить мезоформулы для всех этих веществ, сделаем некоторые предварительные выкладки. Сначала построим мезоформулы для двузамещенных бензолов. Так как один радикал метадиригент, другой же пара, то по вышеуказанному принципу наложения мы получим для трех дериватов следующие схемы (чертеж 29-а).

¹⁾ А. 374, 237.

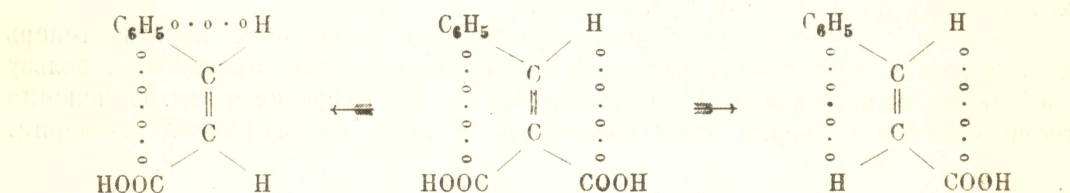
Как видно о-м-изомеры имеют лишь по одному о-Н-атому с свободной мезовалентностью. Пара же изомер имеет два о-Н-атома ненасыщенных. Распределительная формула продукта конденсации будет такова (чертеж 31).

Здесь связь между углеродными атомами 1 и 2 будет весьма ослаблена, так как оба углерода несут весьма тяжелые радикалы. Особенно перегружен атом 1. Так как атом 2 имеет весьма слабую связь, то он будет много потреблять сродства от фенила II и это, как мы знаем, и обусловит м-диригирование последнего и потерю мезовалентностей у о-Н-атомов. Так что фенил II никакого участия в изомеризации принимать не будет и для карбонильного кислорода остаются Н-атомы фенила I, фенила III и С-атома 3, т. е. три возможности. Если NO_2 -группа фенила III будет находиться в о-положении, то нет сомнения, что ее О насытит мезовалентность Н-атома при С атоме 3 и тогда останутся лишь две возможности для карбонильного кислорода, именно у фенила I и о-Н-атома фенила II. Таким образом, мы получим для о-изомеров чертеж 32, для м-изомеров и для р-изомеров чертеж 33.

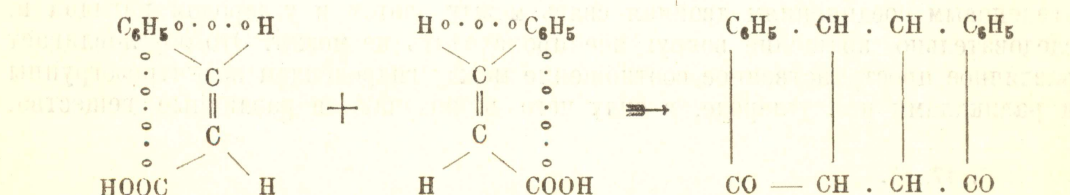
Итак здесь *неодинаковость числа изомеров у о-, м-, р-замещенных зависит от связывания о-нитрогруппой Н-атома при С-атоме 3 и, таким образом, исключения его влияния.*

Другой случай—это столь усердно исследуемые коричные кислоты. Оказалось (1914 г.), что 68° , 58° и 42° —кислоты имеют различные растворы, ибо они могут быть выкристаллизованы обратно неизмененными. Кроме того, 68° и 58° кислоты при нагревании их плавов постепенно превращались в 42° —кислоту. Характер взаимных переходов этих кислот в кристаллическом состоянии также говорит за то, что здесь имеется изомерия, а не полиморфизм.

Но достаточно одного взгляда на структуру коричных кислот, чтобы убедиться, что здесь на лицо масса возможностей к проявлению мезоизомерии: здесь есть р-диригированное ядро, имеющее два о-водородных атома с остатком, есть два водорода при двойной связи, имеется и ненасыщенный кислород карбоксила. Так что, имея в виду вышеупомянутые формулы стильбена, мы могли бы дать такие схемы для коричных кислот (чертеж 34). Вопрос о том, какому именно веществу придать ту или иную формулу, представляется в данном случае весьма затруднительным. С этой точки зрения чрезвычайно важным является образование 133° кислоты и 68° кислоты из бензальмалоновой кислоты при отнятии CO_2 . Ясно, что в зависимости от разрушения того или иного карбоксила получаются два следующих изомера:



причем, так как в 133° —кислоте фенил и карбоксил не находятся в непосредственной близости, то для нее можно принять первую формулу, а в предыдущих структурах третью. Тогда для 63° —кислоты будет формула вторая. За это говорит также и легкий переход аллоокислоты при действии H_2SO_4 в труксон:



Как известно, Рупе¹⁾ приготовил ряд метилзамещенных коричных кислот, причем оказалось, что замещение р-атома ядра совершенно уничтожает изомерию. Это обстоятельство хорошо объясняется мезотеорией. Распределительная формула коричной кислоты имеет следующий вид (чертеж 35, схема I). Если мы теперь поставим в ядро еще один ортодиригирующий радикал в пароположение, то Н-атомы 2 и 6 потеряют свои мезовалентности (см. схема II, черт. 12), так что они совершенно исключаются. Кроме того, связь ядра с углеродом крайне ослабевает вследствие весьма сильной диригирующей способности метила. А это вызовет упрочнение связей С-атома 7 с водородом и потерю и им также мезовалентности. Так что для карбоксила вероятно будет единственная возможность образования мезосвязи с Н-атомом при С-атоме 8, т. е. *изомерии не будет*. Таким образом, мы получим мезоформулу II.

Однако если хорошо понятно это обстоятельство, то весьма трудным без особых допущений представляется объяснить факт получения двух изомеров у диметилкоричных кислот. Возможно, что здесь принимает участие или метил-группа или даже, может быть, р-Н-атом. Как увидим ниже, иногда метил-группа не является инертным радикалом и возможно, что здесь также при некоторых условиях возникают мезовалентности.

Еще один интересный случай мы встречаем в так называемых оксилепиденах. У этих соединений известно *пять* изомеров, в то время, как классическая теория предвидит только *два*. Эти пять изомеров имеют следующие температуры плавления: 161°, 162°, 152°, 220°, 232°. Согласно мезотеории здесь должно было быть *шесть* изомеров. Оксилепиден имеет следующую протоформулу (чертеж 36-й).

Мезосвязи могут здесь возникнуть между О-атомами и о-Н-атомами ядра. Если мы обозначим все возможные комбинации, то мы получим следующую картину:

I. A O A;	A ₁ O ₁ A ₁
II. B O B;	B ₁ O ₁ B ₁
III. A O B;	A ₁ O ₁ B ₁
IV. A O B;	A ₁ O ₁ A ₁
V. B O B;	A ₁ O ₁ A ₁
VI. B O B;	A ₁ O ₁ B ₁

Здесь для экономии места я обозначаю лишь мезосвязи молекулы—всю мезоформулу по ним легко представить.

На этом я закончу рассмотрение этиленовых изомеров и перейду теперь к изомерии у азотистых соединений. Еще один веский аргумент в пользу свободного вращения вокруг двойной связи и мезотеоретического объяснения геометрической изомерии будет рассмотрен в главе об оптической изомерии.

В. Азотистые соединения.

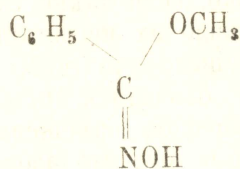
Как известно, изомерия у этих соединений, проявляющаяся, главным образом, у оксимов и диазосоединений, объясняется в настоящее время теорией *Ганча и Вернера* в принципе абсолютно ничем от вышеупомянутой теории Вислицинуса не отличающейся. Предполагается, что в данном случае подобно этиленовым соединениям двойная связь между азотом и углеродом ригидна и, следовательно, вращение вокруг нее происходить не может. Это обуславливает различное пространственное соотношение между гидроксилом изонитрозогруппы и радикалами при углероде, в силу чего и получают различные вещества.

¹⁾ В. 47, 63.

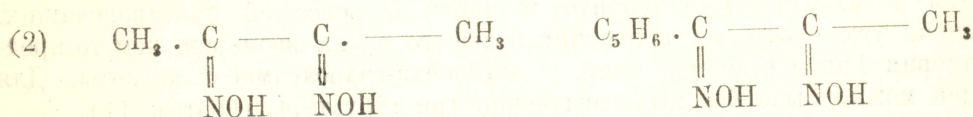
Различные новейшие толкования хотя и не всегда базируются на ригидности двойной связи, однако дают объяснения пригодные лишь для *всех* данный комплекс содержащих веществ. *Почему в одном случае при C=N—связи изомерия есть, а в других нет*—это ни одна теория не объясняет.

Уже в предыдущей главе мы разобрали подробно принципиальную сторону вопроса, так что по поводу ригидности C=N—связи можно было бы сказать буквально тоже самое. В настоящей главе я укажу лишь на те специальные для данного класса соединений случаи, когда явления изомерии не укладываются в рамки теории Ганча-Вернера.

Согласно последним авторам изомерия оксимов обусловливается присутствием двойной связи. Совершенно также, как и у этиленовых соединений, в одних случаях это определение слишком широко, ибо существует очень большое количество оксимов, у которых изомерия не могла быть обнаружена, несмотря на очень тщательные специальные поиски, в других случаях слишком узко, ибо известны оксимы, у которых количество изомеров превосходит теоретически предсказываемое. Так теория Ганча-Вернера предусматривает два изомера син-и анти-у всех монооксимов. Однако до сих пор еще не было ни одного случая, чтобы изомерия была обнаружена, если оба радикала при «оксимном» углеродном атоме были жирные и насыщенные. Не наблюдается она также и тогда, когда один радикал жирный, а другой ароматический. С другой стороны такое соединение, как, например, метилбензгидроксамовая кислота



известно в *трех* хорошо охарактеризованных изомерах с т. пл. 44°, 64° и 101°. Для дикетоксимов теория Ганча-Вернера предвидит три изомера: син-, анти-и амфи-. Однако, например, все попытки *получить какие-либо изомеры у диметилглиоксима ни к чему не привели и он до сих пор известен лишь в одной форме*. Одна форма имеется у метилфенилглиоксима



Уже из этого краткого обзора очевидно, что изомерия оксимов обусловлена какими-то более сложными обстоятельствами, чем лишь одна наличность двойной связи. Так как данный род изомерии родственен изомерии этиленовых соединений, то здесь невольно намечаются те же объяснения. *Также как и у этиленовых соединений здесь необходим водород с остаточным сродством, некоторый атом с сродством к нему и, кроме того возможность образования мезосвязей должна быть не одна—и только при соблюдении этих трех условий и возможно проявление изомерии*. Если отсутствует хотя одно из этих условий—изомерии не будет.

Применяя теперь к данному классу веществ основной принцип мезотеории, мы можем наметить для оксимов следующие мезоформулы: для альдоксимов (чертеж 37), для кетоксимов (чертеж 38), для диксимов (чертеж 40).

Как видно из этих схем, они очень мало отличаются от классических—векториальность гидроксила и здесь на лицо, вся разница лишь в том, что эта векториальность *мотивирована мезосвязями*, а не ригидностью двойной связи. Конечно, для жирных радикалов, не имеющих водорода с остатком,

подобные схемы не могут быть даны, что вполне соответствует отсутствию там изомерии. Конфигурация изомеров целиком может быть перенесена сюда и мы здесь будем называть син- и антисоединениями то же, что подразумевается под ними и в классической теории.

Приведу теперь фактический материал, доказывающий, что вышеизображенные мезоструктуры построены правильно. То обстоятельство, что здесь снова и снова играет роль водород с остатком явствует из того, что замещение его на CN_2 совершенно уничтожает изомерию.

Так, например, метилфенилглиоксим известен лишь в одной форме (чертеж 39-й).

Здесь с исчезновением одного фенила исчез и водород с остатком и, следовательно, стала возможна лишь одна форма, где оба кислорода насыщаются о-водородами фенила. *Итак, у радикалов действующим агентом является водород.*

У изонитрозогруппы возможны три случая: с водородом может соединяться N, или O, или H. Что это не H, явствует из того обстоятельства, что его замещение, например, на ацетилгруппу нисколько не отражается на изомерии: число изомерных ацетилпроизводных точно соответствует числу оксимов. Так у дифенилглиоксима есть три ацетилпроизводных 113° , 124° и 147° . Таким образом, остаются две возможности O и N. Здесь мы могли бы получить указание путем замещения всего гидроксила на какой-либо радикал, например на CN_2 , при чем, если бы изомерия сохранилась, было бы ясно, что с водородом соединяется азот. Однако, если такие случаи и наблюдались, то последующее исследование обнаружило их несостоятельность. Так Шейбер¹⁾ повторив работу Льюксмюра²⁾ нашел, что те N-замещенные оксими, которые считались прежде изомерными, оказались лишь различными гидратами одного и того же вещества. Таким образом, замещение *всего* гидроксила уничтожает изомерию, что свидетельствует о том, что азот здесь роли не играет; остается лишь одна возможность для кислорода, что и принимается в вышеизображенных формулах. Возможность соединения кислорода с обоими о-водородами с проявлением полной четырехвалентности маловероятна, ибо моноортзамещенные оксими, напр. о-хлорбензальдоксим, о-нитробензальдоксим известны в двух формах.

Остановимся еще на некоторых интересных подробностях плохо укладывающихся в классическую теорию, а порой и вовсе ей противоречащих. Я упоминал уже о случаях появления большого числа изомеров, чем то предвидит теория Ганча-Вернера, напр. у метилбенз-гидроксамовой кислоты. Для последней можно было бы дать следующие три структуры (чертеж 41).

Совершенно аналогичные отношения наблюдаются у жирных диоксимов, известных лишь в двух формах. Предлагаемая теория предвидит как раз два изомера в противовес трем классическим (чертеж 42).

Как один из примеров, доказывающих существование остатка у нафта, приведу изомерию у гексагидробензофеноноксима (чертеж 43).

Легко также понять затруднения при определении конфигурации посредством Бекмановской перегруппировки у оксима ацетакриловой кислоты. Он известен в двух модификациях 206° и 189° . Мезостроение их будет следующее (чертеж 44).

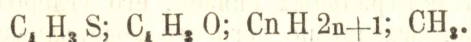
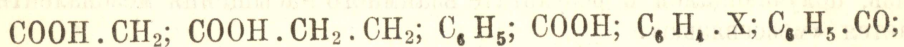
Ясно, что Бекмановская перегруппировка не даст результатов, ибо оба оксима по терминологии Ганча суть антисоединения.

Различие в степени устойчивости у изомерных оксимов также говорит в пользу существования мезосвязей, ибо та модификация, у которой кислород соединен с водородом, имеющим больший остаток, оказывается и более устой-

1) А. 365, 125.

2) Soc. 69, 177.

чивой. Так относительно кетоксимов известно, что радикалы при углероде по своей «притягивающей» силе по отношению к гидроксилу располагаются в следующий ряд:



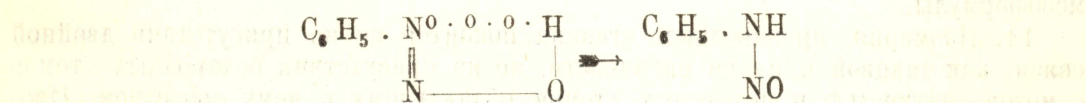
Нетрудно видеть, что водород в этом ряду по мере продвижения слева направо, как раз становится все менее и менее подвижным. Наибольшая подвижность водорода первого радикала объясняется весьма интенсивным обменом сродства между CH_2 и COOH , берущей, как известно, всегда много сродства от углерода (чертеж 45).

Совершенно аналогично этиленовым соединениям изомерные оксимы различаются также и по химическим свойствам. Так анти-и амфибензидиоксимы кристаллизуются с одной частицей спирта, в то время, как синизомер не дает молекулярных соединений. Антибензилмоноксим кристаллизуется с $\frac{1}{2}$ C_6H_6 , его же изомер не соединяется с бензолом. Другие химические отличия, как-то: отщепление нитрила, алкилирование и Бекмановская перегруппировка нисколько не противоречат как той, так и другой теории и потому о них говорить не буду.

Что касается других азот содержащих соединений, то здесь общая картина нисколько не меняется. Так, гидразоны, семикарбазиды и др. соединения подобно оксимам весьма часто могут быть получены в виде двух изомеров, которые классическая теория причисляет к стереоизомерам. Конечно, все эти случаи прекрасно укладываются и в рамки предлагаемой теории.

Несколько лучше изученной и весьма с теоретической точки зрения важной представляется изомерия у диазосоединений, существующих иногда в двух формах. Фактов, явно противоречащих теории Ганча в этой области, нет, несколько лишь странным является особенная устойчивость диазоцианидов, обладающих резко выраженной разницей физических свойств и наилучше потому, изученных. Изомерия у других диазосоединений наблюдалась лишь у солей сульфокислот и у солей арилдиазотатов. Различие выражается здесь в неодинаковом цвете. Применяя сюда теорию мезоструктур мы могли бы дать для этих соединений следующие формулы, чертеж 46.

Несколько неожиданная на первый взгляд мезосвязь азота с металлами мотивируется тем обстоятельством, что сами диазогидраты весьма легко превращаются в нитрозамины:



т. е., что здесь не кислород присоединен к азоту, находящемуся при ядре. В остальном же эти формулы нисколько не отличаются от ранее здесь предлагавшихся и потому подробно мотивировать их не буду.

(Заключение следует).

С В О Д К А.

1. Чем прочнее углеродная связь, тем слабее связан с ней водород и, следовательно, тем более его остаточное сродство. Это остаточное сродство названо «мезовалентностью» — оно совершенно идентично с Вернеровской побочной валентностью.

2. Для галоидов отношения совершенно обратные, что объясняется как образованием связи между галоидами и водородом, так и специфичностью связи галоида с углеродом.

Связь, получающаяся в результате взаимного насыщения мезовалентностей, называется «мезосвязью».

3. Бензол не имеет центральных связей, его углеродные связи представляют собой нечто целое, вследствие чего его водородные атомы обладают значительной мезовалентностью.

4. Хлор в бензолгексахлоридах связан не с углеродом, а с водородом.

5. Реакция замещения протекает так, что мезосвязи, образовавшиеся в первичном продукте присоединения, остаются нетронутыми также и в продукте реакции.

6. Каждый вступающий в ядро субституент соединяется не только с углеродом ядра, но и с соседними о-Н-атомами с образованием мезосвязей, если, конечно, вступающий радикал имеет не насыщенные атомы.

7. При вхождении субституента имеет место *перераспределение сродства*, которое в одном случае вызывает ослабление орто-пара, в другом случае мета-водорода. Возникновение мезосвязей усиливает это явление.

8. Радикалы, имеющие ненасыщенные атомы прикрепленными непосредственно к ядру, суть орто-пара-диригенты, и мета-диригенты суть те, которые имеют ненасыщенный атом несоединенным с ядром. Причина диригирования лежит в неравномерном распределении сродства.

9. Предложено объяснение для целого ряда проблем, стоящих в непосредственной связи с теорией диригирования, так напр. скорость реакции замещения, различная прочность радикалов в ядре и т. п. Даны схема построения мезоформул для данных случаев.

10. На основании вышеизложенных принципов построена мезоформула нафталина.

11. Явление стерического препятствия базируется не на объеме радикала, а на возникновении мезосвязей между этим радикалом и соседними орто-водородами, а также и на неравномерном распределении сродства.

12. Физическая изомерия есть структурная изомерия, она встречается только у тех соединений, где имеется не одна лишь единственная возможность возникновения мезосвязей. Число известных изомеров в громадном большинстве случаев соответствует числу этих возможностей.

13. С этой точки зрения рассмотрена изомерия бензофенона, β -динафтилкетона, бензила и метил-фенил-пикрамидов и для этих случаев построены мезоформулы.

14. Изомерия производных этилена покоится не на присутствии двойной связи, как таковой и на ее ригидности, но на присутствии водородных атомов с мезовалентностью и некоторых атомов, обладающих к нему сродством. Изомерия возникает лишь тогда, когда имеются несколько возможностей к образованию мезосвязей.

15. Этиленовая изомерия никогда не наблюдается, если радикалы при двойной связи жирные и насыщенные, что объясняется отсутствием у таких радикалов водородных атомов с мезовалентностями.

16. Замещение водородных атомов с мезовалентностью другими радикалами уничтожает явление изомерии, несмотря на присутствие двойной связи и различных радикалов при последней.

17. Число известных изомеров в громадном большинстве случаев соответствует предсказываемому предлагаемой теорией.

18. С этой точки зрения рассмотрена изомерия фумаровой и малеиновой кислот, стильбена, нитро-бензаль-дезоксibenзоина, коричных кислот и оксипидена. Для этих случаев построены мезоформулы.

19. Изомерия 2—бутена и аллилпропенила представляется весьма сомнительной.

20. Изомерия оксимов обуславливается не присутствием двойной связи и ее ригидностью, а возникновением мезосвязи между кислородом изонитрозо-группы и водородом радикала, находящегося при углеродном атоме.

21. Если этот радикал имеет ненасыщенный атом, тогда в изомеризации принимает участие водород и изонитрозогруппы.

22. Изомерия совершенно уничтожается замещением водородного атома с мезовалентностью или же гидрокисла изонитрозогруппы каким либо инертным радикалом.

23. И здесь число известных изомеров соответствует предсказываемому мезотеорией.

24. С этой точки зрения рассмотрена изомерия таких оксимов, число изомеров у которых не соответствует предсказываемому классической теорией.

25. Ряд радикалов, где последние расположены Вернером по силе их влияния на изонитрозогруппу вполне объясняется мезотеорией.

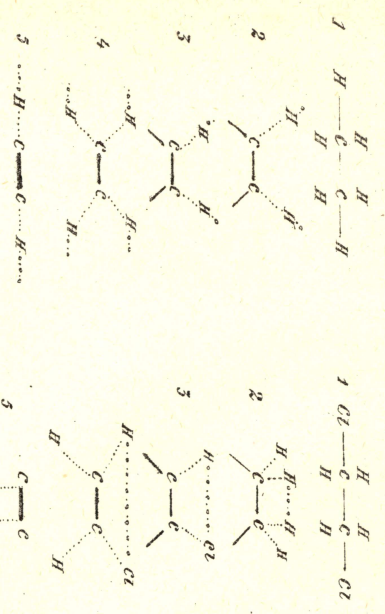
26. Оба изомера ацет-акриловой кислоты суть антисоединения.

27. В предлагаемой системе находит рациональное место также и изомерия диазосоединений и совершенно аналогичное объясняется.

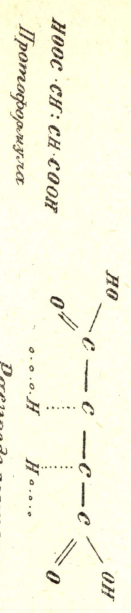
28. Таким, образом все вышеразобранные категории изомерии объясняются одной общей причиной и объединяются под общим понятием. Для последнего предлагается термин «мезоизомерия» и устанавливаются три условия ее возникновения. В настоящее время нет более никакой необходимости прибегать при объяснении этих явлений к пространственным формулам и представлениям.

- 2 — $\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 -$
- 3 — $\text{HC} - \text{CH} -$
- 4 — $\text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 -$
- 5 — $\text{HC} - \text{CH} -$

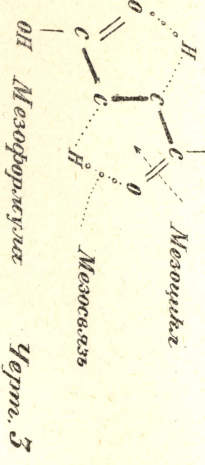
Черм. 1



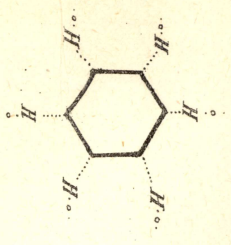
Черм. 2



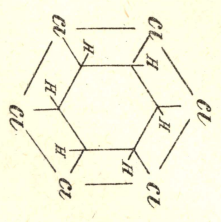
Черм. 3



Черм. 4



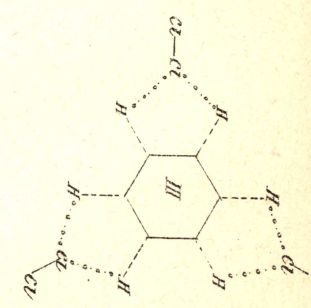
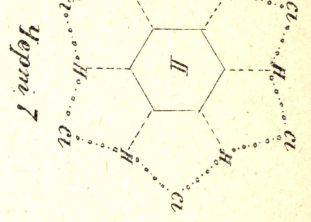
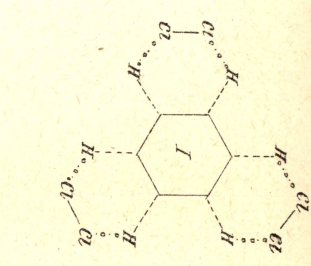
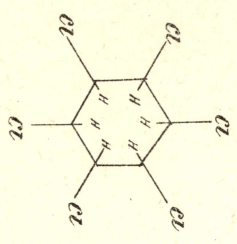
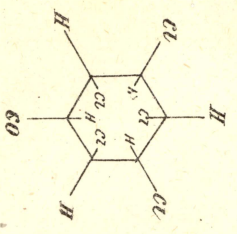
Черм. 5



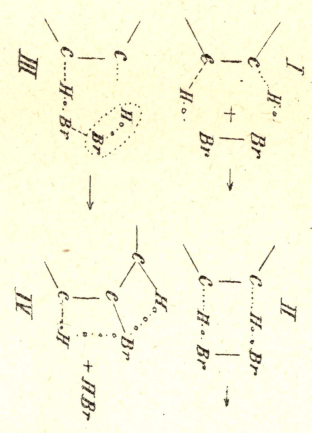
α Form.

Черм. 6

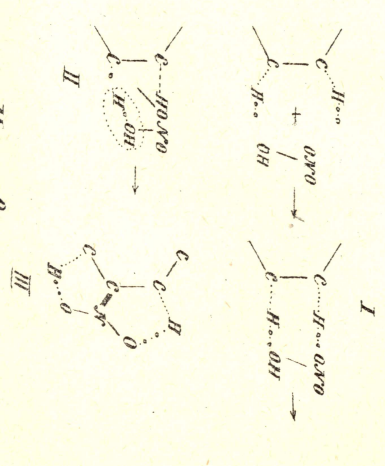
β Form.



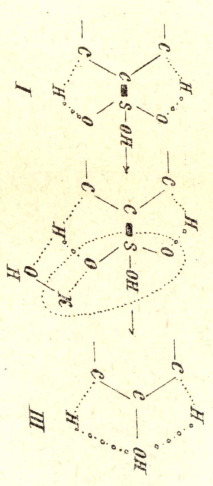
Черм. 8



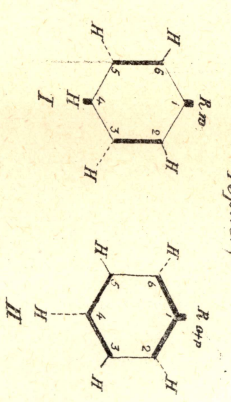
Черм. 9



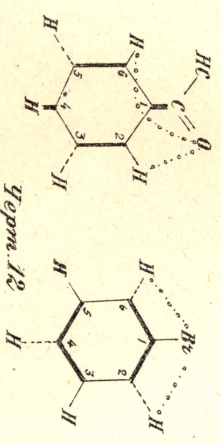
Черм. 10



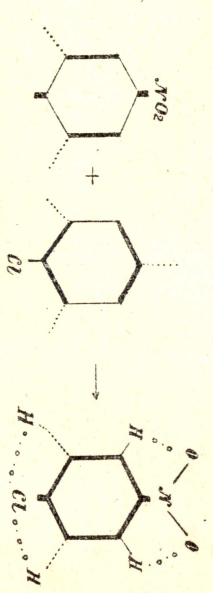
Черм. 11

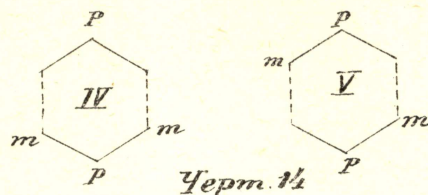
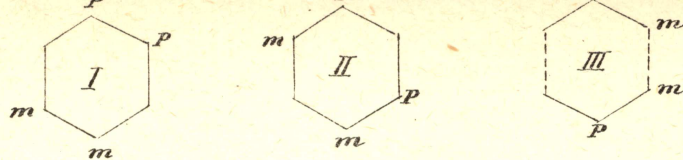


Черм. 12

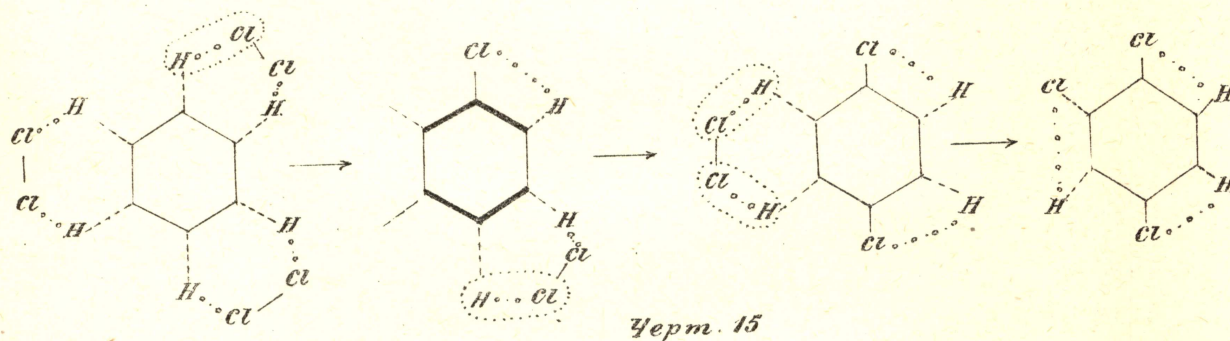


Черм. 13

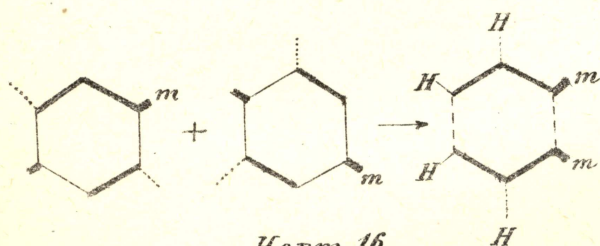




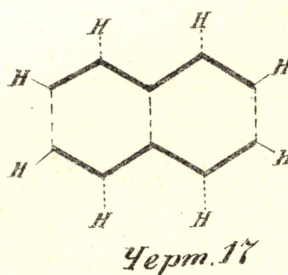
Черт. 14



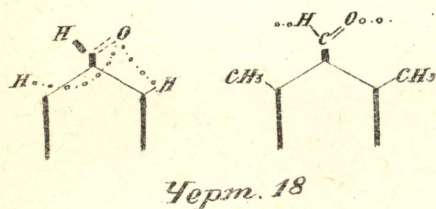
Черт. 15



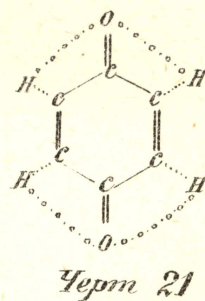
Черт. 16



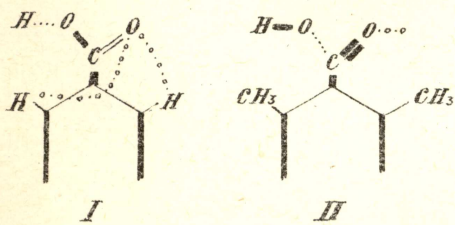
Черт. 17



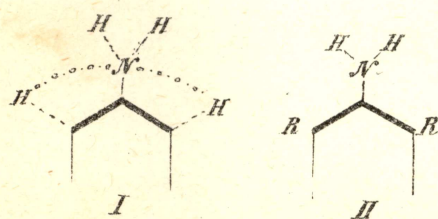
Черт. 18



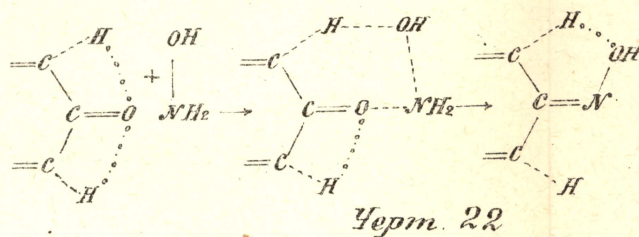
Черт. 21



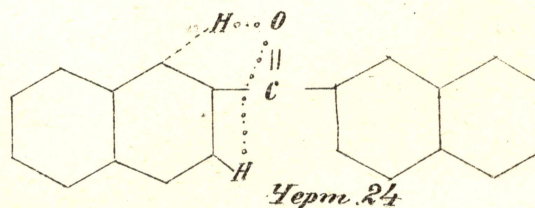
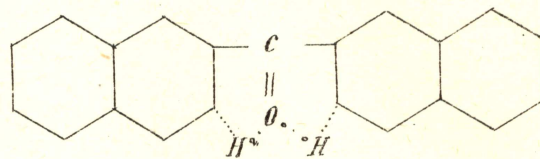
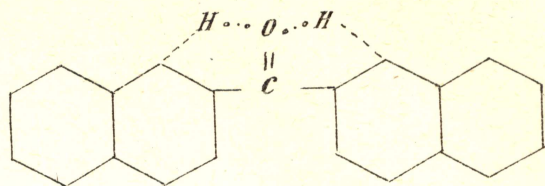
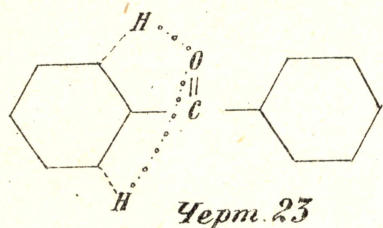
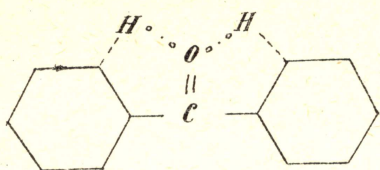
Черт. 19



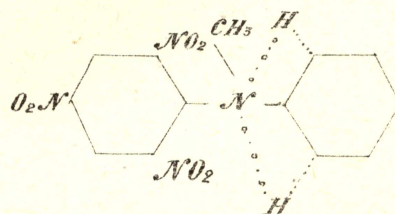
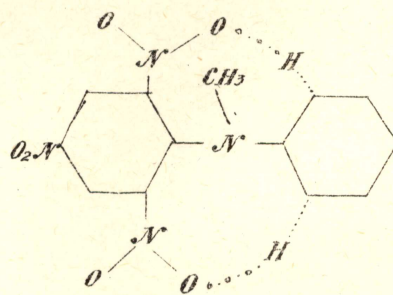
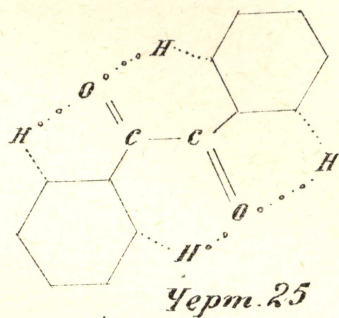
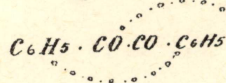
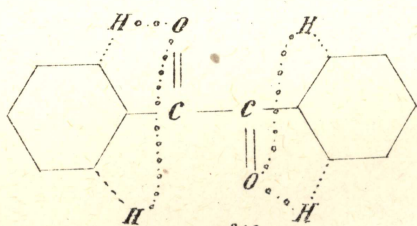
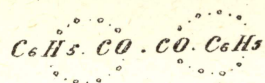
Черт. 20



Черт. 22

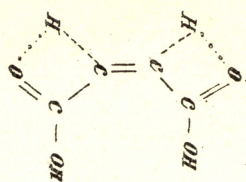


Es ist noch ein Isomer möglich J. K.



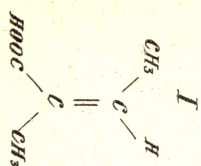
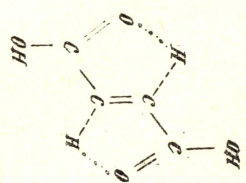
Черм. 26

HOOC:CH:CH:COOH



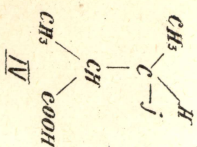
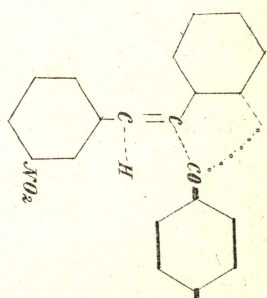
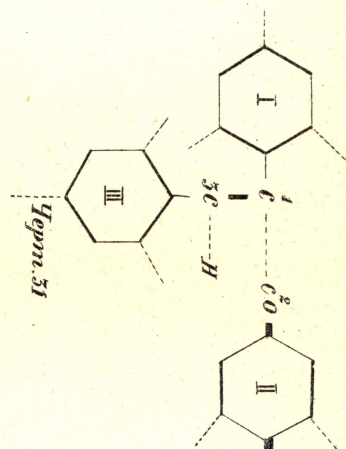
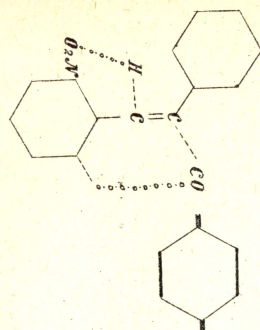
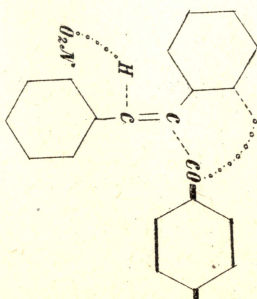
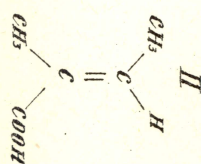
Черт. 27

HOOC:CH:CH:COOH

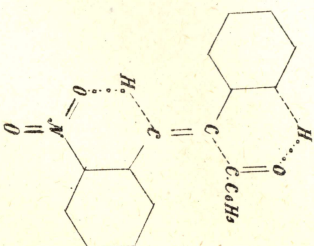
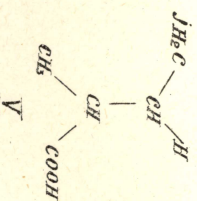


CH₃:CH:CH:COOH
CH₃

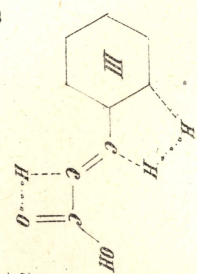
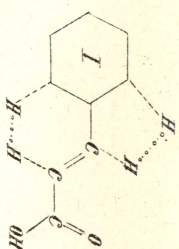
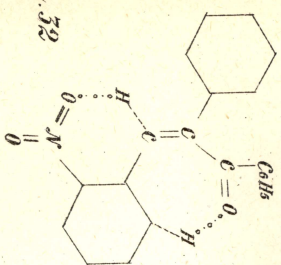
III



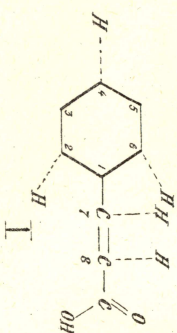
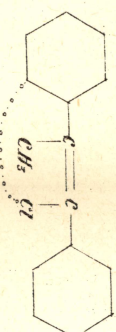
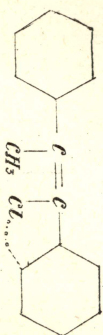
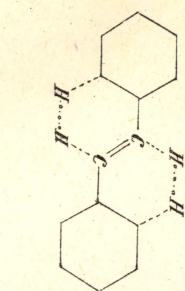
Черт. 28



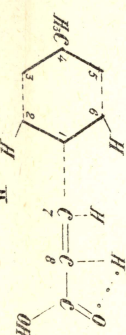
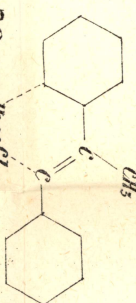
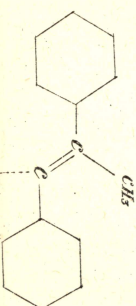
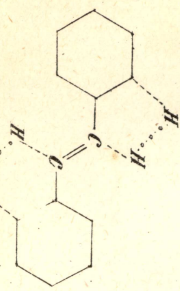
Черт. 29



Черт. 30



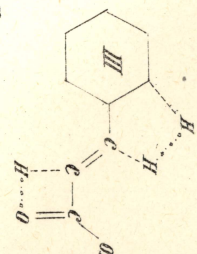
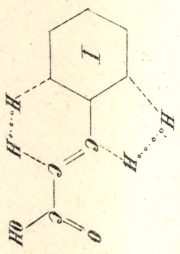
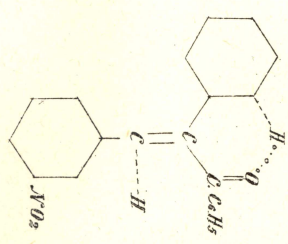
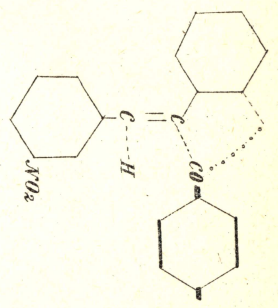
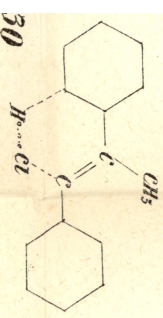
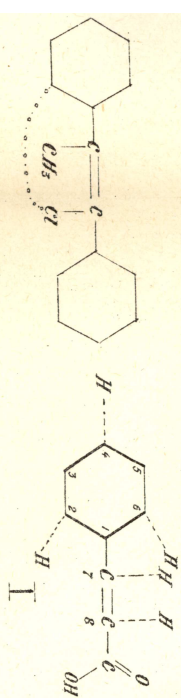
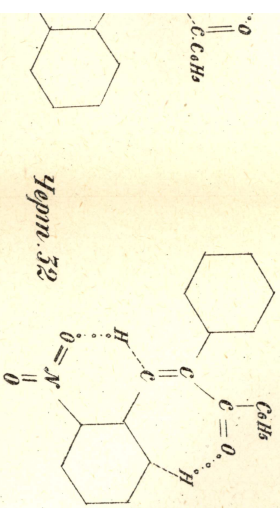
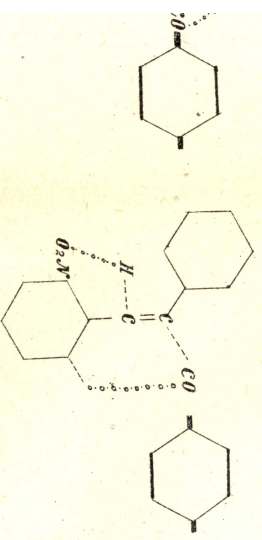
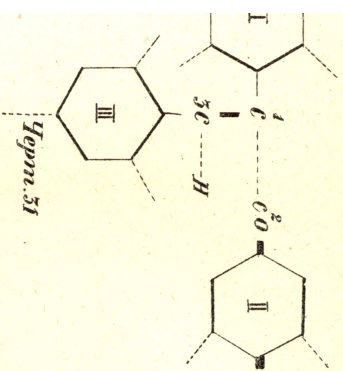
A₁



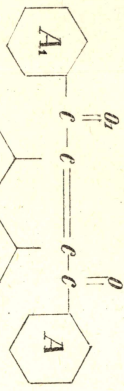
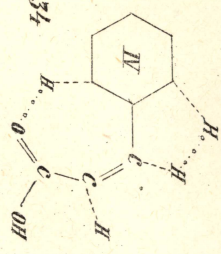
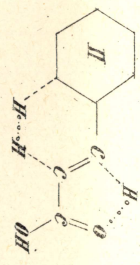
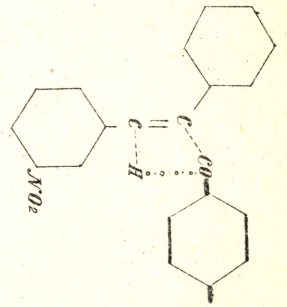
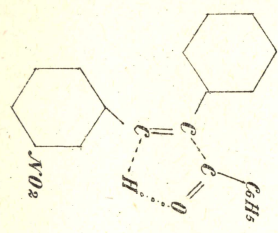
Черт. 29

Черт. 30

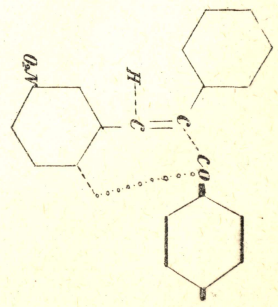
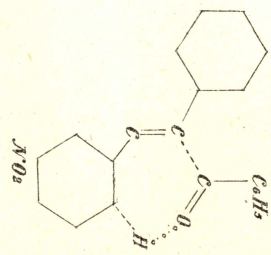
Черт. 35

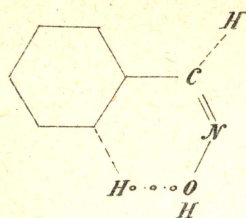


Черн. 33

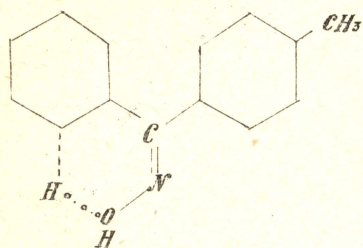
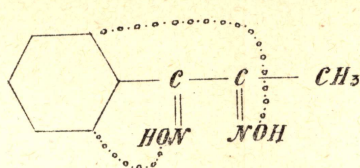
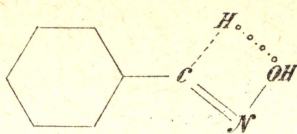


Черн. 36

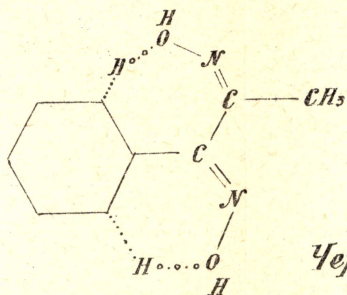
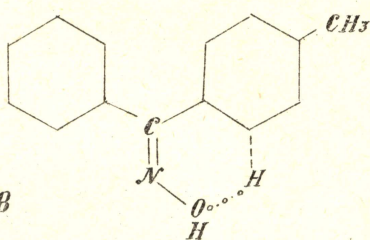




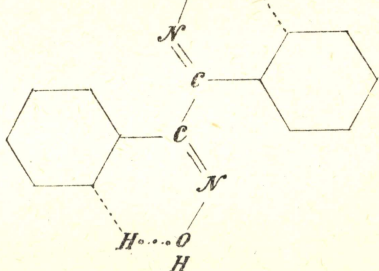
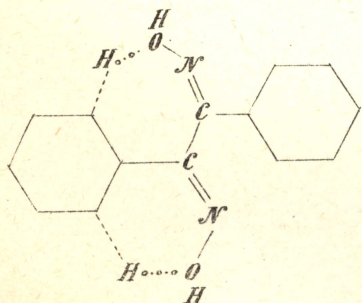
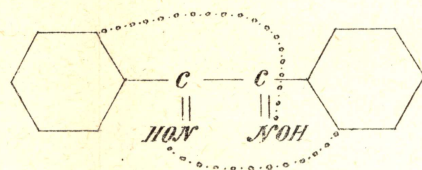
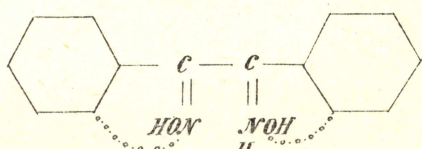
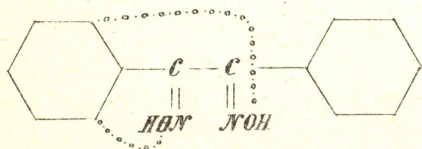
Черт. 37



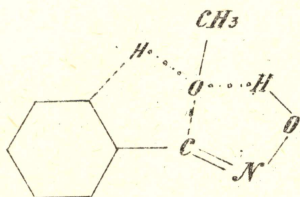
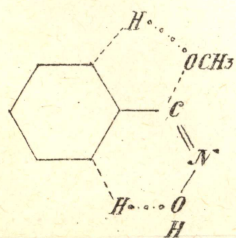
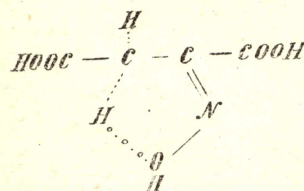
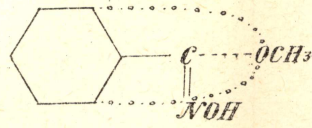
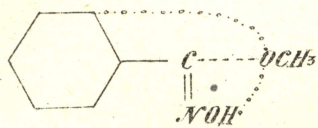
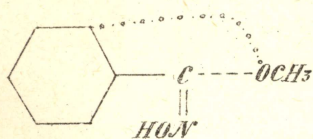
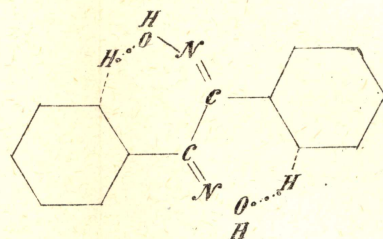
Черт. 38



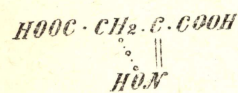
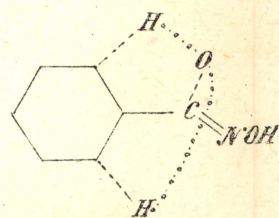
Черт. 39



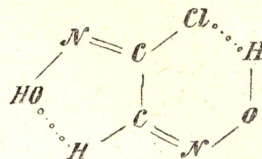
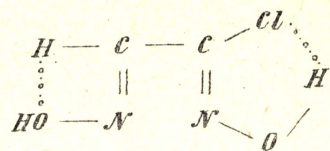
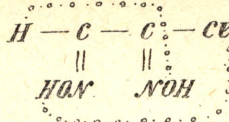
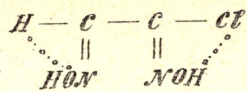
Черт. 40



Черт. 41

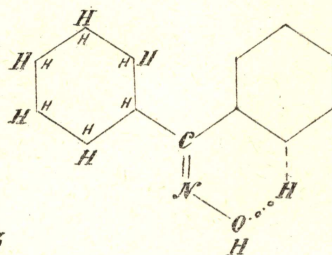
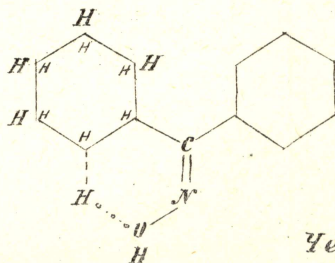


Es ist noch ein Isomer möglich J.M.

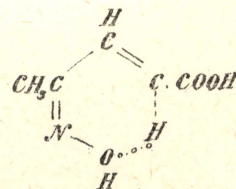
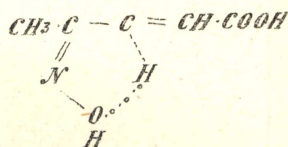
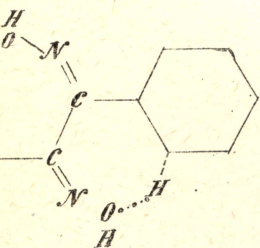
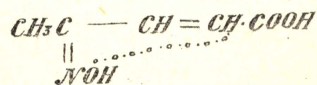
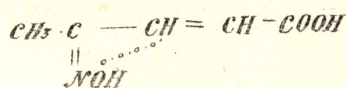
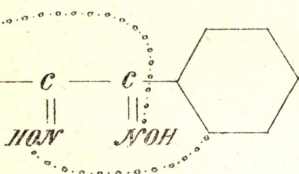


Черт. 42

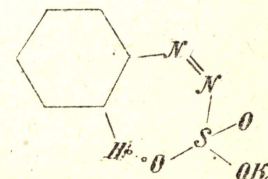
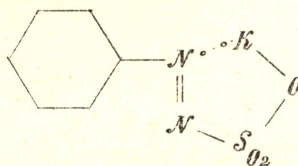
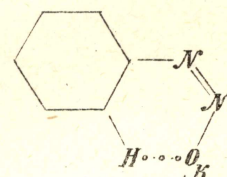
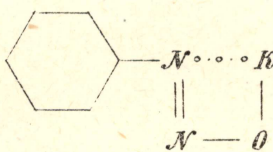
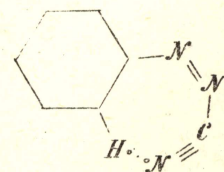
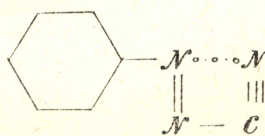
Черт. 39



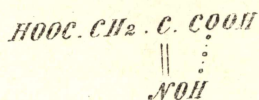
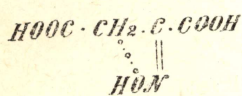
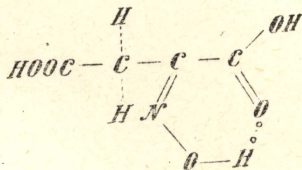
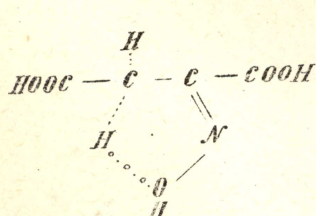
Черт. 43



Черт. 44



Черт. 46



Черт. 45