

О ТИПЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ В АЛЬДЕГИДАХ И КЕТОНАХ

Б. В. ТРОНОВ, Н. А. ХИТРИНА

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

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

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

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

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

Экспериментальная часть

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

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

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

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

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

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

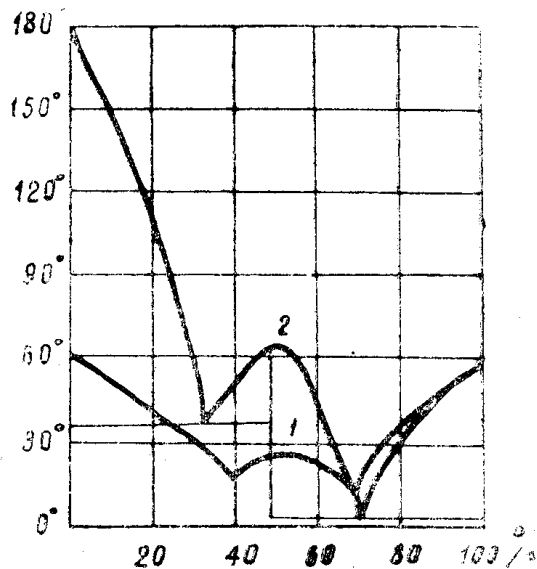


Рис. 1

Рис. 1. Термический анализ систем:

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

Таблица 1

№ п. п.	Кетоны	Другие компоненты	молекулярный состав комплексов
1.	Бензоилацетон	Трихлоруксусная кислота	1:1
2.	Циннамилиден-ацетофенон	Мета-динитробензол	1:1
3.	Циннамилиден-ацетофенон	Пикриновая кислота	2:1
4.	Камфора	Трихлоруксусная кислота	1:1

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

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

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

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

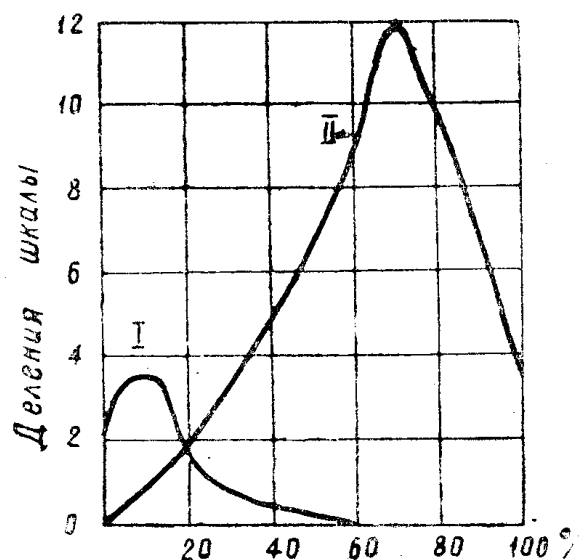


Рис. 2

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

ТАБЛИЦА 2
Сводная таблица систем, исследованных электрохимическим способом

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

Обсуждение результатов

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

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

Выводы

1. Изучено комплексообразование 5 альдегидов и 7 кетонов с карбоновыми кислотами, аминами и нитросоединениями. Исследование велось методом прямого выделения с анализом образующихся комплексов, методом термического анализа и электрохимическим методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева.

2. Выделено и проанализировано соединение ацетальдегида с пикриновой кислотой.

3. Термическим анализом исследовано 16 систем. Положительные результаты получены в 4 системах.

4. Электрохимическим методом изучено 70 систем, причем найдено 54 комплекса, относящихся к 44 системам.

5. В результате сопоставления данных настоящей работы показано, что карбонильная группа альдегидов и кетонов имеет смешанный тип реакционной способности, но с сильным преобладанием электронодонорных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

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

ИСПРАВЛЕНИЯ И ОТМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
7	11 стр.	электроноакцепторные	электронодонорные
21	11 стр.	кислые фенолы	кислые нитрофенолы, фенолы
22	15 стр.	сульфодилизин	сульфодимезин
33	22 стр.	азотпроеизводимых	азотпроеизводимых
33	7 стр.	акильных	алкильных
37	3 стр.	п-ацетаминобензальдегиду	п-ацетаминобензальдегида
38	23 стр.	сукцинооксидизы	сукцинооксидазы
39	21 стр.	интенсивные	интенсивно
48	16 стр.	метаборнокислотного	метаборнокислого
49	12 стр.	анилинуксусная	анилин+уксусная кислота
79	6 стр.	хнояновый	ановый
93	2 стр.	до трех почти	до трех часов почти
103	4 стр.	с формальдегидом:	с формальдегидом,
104	9 стр.	Сульфат	Сульфит
118	11 стр.	ПН	АН
126	15 стр.	20—30	20—23
127	1 стр.	углем	угля
127	6 стр.	приведенных	проеведенных
129	16 стр.	при температурах	при различных температурах
132	12 стр.	разделенный	раздельный
164	4 стр.	летучие горючие	летучие на горючую массу
169	9 стр.	давления и максимум»	давления» и максимум
169	10 стр.	исходящую	нисходящую