

А.М. Беркенгейм

**Химия и технология
синтетических
лекарственных средств**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
А11

А11 **А.М. Беркенгейм**
Химия и технология синтетических лекарственных средств / А.М. Беркенгейм – М.: Книга по Требованию, 2021. – 634 с.

ISBN 978-5-458-53298-3

ISBN 978-5-458-53298-3

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие	3
Сокращения названий журналов и книг	12
Введение	13
Основы электронной теории в химии органических соединений	—
Образование молекул из разнородных атомов. Значение величины атомных радиусов. Образование молекул из однородных атомов. Молекулы органических соединений. Многократные связи. Замкнутые циклы. Строение бензола. Диссоциация. Типы химических реакций	
I. ХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ	
Общая часть	22
1. Исторический обзор	—
Введение. Древние и средние века. Растительные медикаменты. Выделение действующих начал. Значение химического строения и роль отдельных групп. Синтез лекарственных средств. Работы Эрлиха. Успехи последних лет	
2. Развитие учения о сущности действия лекарственных средств	30
Связь между строением вещества и его действием. Значение физических факторов. Значение химических факторов. Взгляды Эрлиха. Влияние физической и коллоидной химии. Адсорбция и селективное действие лекарственных средств. Новейшие воззрения	
3. Значение отдельных групп, входящих в молекулу лекарственного вещества	36
Важность изучения влияния отдельных групп. Типы лекарственных средств. Различия в действии жирных и ароматических соединений. Влияние накопления положительных зарядов. Направляющее действие отдельных групп. Строение вещества и сила его действия	
4. Изменения лекарственного вещества внутри организма	44
Цель изучения изменений лекарственных веществ в организме. Первые изменения принятого внутрь вещества. Условия, в которых протекают процессы в организме. Каталитические процессы. Окислительные процессы алифатических соединений. Окислительные процессы ароматических соединений. Восстановительные процессы. Ацетилирование, метилирование, деметилирование. Реакции конденсации	
5. Общие методы изменения лекарственных средств с целью их улучшения	54
Принцип сапона. Ацетилирование аминов. Алкилирование фенольной группы. Алкилирование аминной группы. Сульфирование. Введение карбоксильной группы. Методы ослабления действия лекарственных средств. Усиление действия лекарственных средств	
Специальная часть	60
1. Введение	—
Классификация. Порядок изучения отдельных групп лекарственных средств	

	Стр.
2. Наркотические, гипнотические и седативные средства	61
Общие понятия. Соп. Тсория Мейера и Овертона. Сущность действия наркотических средств. Классификация снотворных средств. Влияние положительных зарядов. Группа углеводов. Группа спиртов. Группа альдегидов и кетонов. Группа эфиров. Группа кислот и их производных. Группа уретанов, уреидов и пр. Группа сульфоната	
3. Методы получения общих анестетических, снотворных и седативных средств	75
Эфир. Хлористый этил. Хлороформ. Хлоральгидрат. Гипнон. Неуронал. Адалин и бромурал. Уретаны. Веронал. Люминал. Сульфонал и аналогичные ему соединения	
4. Антипиретические, или жаропонижающие, средства	86
Общие понятия о жаропонижающих средствах. История развития химии антипиретиков. Синтез фенацетина. Продукты гидрирования хирина и хинолина. Антипирин и пирамидон. Криогенин. Аспирин	
5. Методы получения главнейших жаропонижающих	93
Метод получения фенацетина из фенола. Метод получения фенацетина из анилина. Метод получения фенацетина из хлорбензола. Метод получения антипирина. Метод получения пирамидона	
6. Местные анестетические средства	
Общие понятия об анестезии. Местная анестезия до применения кокаина. Кокаин. Строение кокаина. Синтез кокаина из лимонной кислоты. Изомеры кокаина. Синтетические вещества, заменяющие кокаин. Синтез эукаинов. Стоваин и алипин. Анестезин, ортоформ, новокаин и его гомологи. Местные анестетические из группы фенацетина и хинолина	
7. Методы получения местных анестетических средств	111
Полусинтез кокаина. Методы получения анестезина. Методы получения новокаина. Методы получения новортоформа. Метод получения перкаина	
8. Анальгетические средства	121
Опий и морфий. Строение морфия. Значение его отдельных групп. Получение морфия из опия по методу Грегори. Метод Паукова. Синтез производных морфия (кодеин, дионин, героин). Тсбаин и эукодал. Папаверин. Пантопон и наркофин	
9. Возбуждающие и сердечные средства	131
Сущность действия сердечных средств. Кофеин. Методы выделения естественного кофеина. Синтетические методы получения кофеина. Группа камфоры. Получение камфоры из скиндалара. Гексетон. Группа стрихнина. Группа дигиталиса. Строфант. Адонидин. Конвалларин. Кардиазол. Корами	
10. Мочегонные и противодиагритические средства	152
Сущность действия мочегонных средств. Характеристика мочегонных средств. Кофеин и теобромин. Теофиллин. Ругные мочегонные средства. Противодиагритические средства. Методы получения пиперазина и лизидина. Атофан. Методы получения атофана	
11. Симпатомиметические средства	161
Понятие о симпатической нервной системе. Адреналин. Синтетический адреналин. Влияние атомных группировок. Естественные вещества, замещающие адреналин. Гидрастинин и котаринин. Синтетические вещества, замещающие адреналин	
12. Слабительные средства	173
Сущность действия слабительных средств и их классификация. Средства, действующие на весь кишечный канал. Средства, действующие на тонкие кишки. Слабительные, действующие на толстые кишки	
13. Антисептические средства	178
Основные понятия. Хлор и его производные. Другие неорганические антисептики. Органические антисептики. Формалин и уротропин. Иодоформ и замещающие его вещества. Беззойная кислота.	

	<i>Стр.</i>
11. Антисептические средства из группы фенола и его гомологов	189
Фенол. Крезолы и креолины. Тимол. Пирокатехин и гваякол. Эуге- нол. Нафтолы. Хинозол. Алициклические спирты. Галондопро- изводные фенолов. Сульфопроизводные фенолов. Созиозодол. Сали- циловая кислота, ее соли и эфиры. Параоксисбензойная кислота и ее эфиры. Бензонафтол. Ихтиол и альбихтол	
15. Хемотерапевтические средства	216
Общие понятия о хемотерапии. Мышьяковые соединения. Али- фатические соединения мышьяка. Ароматические соединения мышьяка. Работы Эрлиха. Методы получения ароматических про- изводных мышьяка. Метод Барта. Метод Окслена. Производные атоксила. Восстановление соединений мышьяка. Соединения типа $R-As''' = As''' - R$. Арсенофенилглицил. Сальварсан. Неосаль- варсан. Новые препараты сальварсана. Трипарсамид. Работы Фурно. Стоварсол. Строение вещества и его действие по Фурно. Элек- тронные воззрения	
16. Хемотерапевтические средства, содержащие сурьму, висмут и ртуть	237
Алифатические соединения сурьмы. Ароматические соединения сурьмы. Висмутозные препараты. Двойные соли висмута. Новейшие препараты и висмутотерапия. Неорганические ртутные препараты. Органические соединения ртути и их классификация. Характерные превращения ртутных соединений. Важнейшие ртутные пре- параты. Азуролы. Салирган и меркурозал. Соединения типа $R-Hg-R$	
17. Хемотерапевтические средства из группы органических красителей, группы хинолина, акридина и др.	
Хемотерапевтические средства из группы красителей. Трипанрот. Трипанблау и афридолвиолет. Теория красителей. Германин. Хе- мотерапевтические средства из группы хинолина. Хинин. Производ- ство хинина. Производные хинина. Вопрос о синтезе хинина. Пре- параты, заменяющие хинин. Плазмохин. Выводы Фурно. Выводы на основе электроплой теории. Эметин. Лоретин и иатрен. Строи- ение антиплазмодийных и антиамёбных соединений. Морепрото- ские основания. Производные акридина: триплавин, септакрол. Ривацол. Атебрин	

II. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО СИНТЕЗУ ЛЕКАР- СТВЕННЫХ СРЕДСТВ

1. Введение	291
2. Бромурал	293
Стадии синтеза. Изовалериановая кислота. Бромангидрид- α -бром- изовалериановой кислоты. Хлорангидрид- α -бром-изовалериановой кислоты. Уреид- α -бром-изовалериановой кислоты (бромурал)	
3. Адалил	299
Стадии синтеза. Малоновой эфир. Диэтиловый эфир диэтилмало- новой кислоты. Диэтилмалоновая кислота. Диэтилуксусная кислота. Бромангидрид или хлорангидрид диэтилуксусной кислоты. Бро- мангидрид или хлорангидрид бромдиэтилуксусной кислоты. Бро- мдиэтилуксусная кислота (адалил) Вспомогательные про- дукты. Бромистый этил. Иодистый этил	
4. Веронил	309
Синтез веронила	
5. Люминал	310
Стадии синтеза. Хлористый бензил. Цианистый бензил. Фенилуксу- ная кислота. Метилловый эфир фенилуксусной кислоты. Диметило- вый эфир шавелевой кислоты. Натриевое производное фенилуксу- сного и шавелевого эфиров. Фенилуксалилацетат. Фенилмалонат. Фе- нилэтилмалонат. Фенилэтилбарбитуровая кислота (люминал)	
6. Антифебрин	319
Синтез антифебрина	

	стр.
7. <i>Фенацетин</i>	319
Стадии синтеза из фенола. Паранитрофенол. Этиловый эфир паратолуолсульфовой кислоты. Паранитрофенестол. Парафенетидин. Паразтоксиацетанилид (фенацетин)	
Стадии синтеза из хлорбензола. Паранитрохлорбензол. Паранитрофенетол	
8. <i>Антипирин</i>	328
Стадии синтеза. Фенилгидразин. Ацетоуксусный эфир. Фенилметилпиразолол. Метилловый эфир паратолуолсульфовой кислоты. Фенилдиметилпиразолол (антипирин)	
9. <i>Пирамидон</i>	336
Стадии синтеза. Нитрозоантипирин. Аминоантипирин. Диметиламиноантипирин (пирамидон)	
10. <i>Аспирин</i>	339
Синтез аспирина	
11. <i>Атофан</i>	341
Стадии синтеза. Пировиноградная кислота. Фенилцинохонинговая кислота (атофан)	
12. <i>Уротропин-атофан</i>	343
Стадии синтеза. Уротропин. Уротропин-атофан	
13. <i>Пиперазин</i>	344
Стадии синтеза. Дибромэтилсп. Дифенилпиперазин. Динитрозодифенилпиперазин. Солянокислый пиперазин. Основание пиперазина	
14. <i>Анестезин</i>	349
Стадии синтеза из паратолуидина. Параацетотолуидин. Параацетаминобензойная кислота. Этиловый эфир парааминобензойной кислоты (анестезин)	
Стадии синтеза из паранитротолуола. Паранитробензойная кислота. Этиловый эфир паранитробензойной кислоты. Анестезин	
15. <i>Новокаин</i>	355
Стадии синтеза из аминокбензойной кислоты. Диэтиламинин. Диэтиламин. Диэтиламиноэтанол. Солянокислая соль парааминобензоилдиэтиламиноэтанол (новокаин)	
Стадии синтеза из нитротолуола. Паранитробензойная кислота. Хлорангидрид паранитробензойной кислоты. Паранитробензоилдиэтиламиноэтанол. Новокаин	
16. <i>Новортоформ</i>	365
Стадии синтеза. Метилловый эфир параоксикбензойной кислоты. Метилловый эфир метанитропараоксикбензойной кислоты. Метилловый эфир метааминопараоксикбензойной кислоты (новортоформ)	
17. <i>Тирамин</i>	37
Стадии синтеза. 3-Фенилэтиламин. 3-Бензоилфенилэтиламин. 3-Паранитробензоилфенилэтиламин. 3-Парааминобензоилфенилэтиламин. 3-Параоксикбензоилфенилэтиламин. 3-Параоксифенилэтиламин (тирамин)	
18. <i>Стипидин</i>	375
Стадии синтеза. Котарнин. Солянокислый котарнин (стипидин)	
19. <i>Солянокислый морфий</i>	378
Стадии получения. Экстракция опио: получение опионой настойки. Выделение технического основания морфия. Очистка основания морфия. Получение хлоргидрата морфия	
Методы анализа. Метод Дитриха. Метод определения морфия в опио Э. Ф. Шгубера и В. Клячкиной	
20. <i>Дионин</i>	387
Стадии синтеза. Этилморфин. Солянокислый этилморфин (дионин)	
21. <i>Героин</i>	391
Стадии синтеза. Диацетилморфин. Солянокислый диацетилморфин (героин).	
22. <i>Солянокислый папаверин</i>	395
Стадии получения. Выделение технического папаверина из опионой настойки. Очистка технического папаверина. Получение солянокислого папаверина	

23. <i>Пирокатехин</i>	398
Стадии синтеза. Ортохлорфенол. Ортодиоксибензол (пирокатехин)	
24. <i>Гваякол</i>	402
Стадии синтеза из пирокатехина. Натриевая соль мовометилсульфата. Ортометоксифенол (гваякол). Стадии синтеза из ортоанизидина. Нитрофенол. Ортонитроанизол. Ортоанизидин. Гваякол.	
25. <i>Тиокол</i>	408
Стадии синтеза. Сульфогваяколы. Калиевая соль мета- и парасульфогваякола (тиокол)	
26. <i>Эугенол</i>	412
Стадии синтеза. Аллиловый спирт. Бромистый аллил. Гваяколкарбоновая кислота. Метилловый эфир гваяколкарбоновой кислоты. Метилловый эфир оксиаллилгваяколкарбоновой кислоты. Оксиаллилгваяколкарбоновая кислота. Аллилгваякол (эугенол).	
27. <i>Салола</i>	419
Синтез салола	
28. <i>Санодин</i>	421
Стадии синтеза. Эруковая кислота. Мононодбегеновая кислота. Кальциевая соль мононодбегеновой кислоты. Санодин. Регенерирование иода	
29. <i>Неосальварсан</i>	425
Стадии синтеза. Параоксифениларсиновая кислота. Метанитропараоксифениларсиновая кислота. 3,3-Диамино-4,4-диоксисарсенобензол (сальварсан). Неосальварсан	
30. <i>Ксероформ</i>	430
Стадии синтеза. Трибромфенол. Висмутовая соль 2, 4, 6-трибромфенола (ксероформ)	
31. <i>Новиформ</i>	432
Стадии синтеза. Тетрабромпирокатехин. Висмутовая соль тетрабромпирокатехина (новиформ)	
32. <i>Диэтиламиноэтил-6-этокси-8-аминохинолин и диэтиламиноэтил-6-метокси-8-аминохинолин</i>	435
Стадии синтеза. Паранитроанизол. Параанизидин. Параацетонаизидин. Нитрофенацетин. Нитрофенетидин. 6-этокси (метокси)-8-нитрохинолин. 6-этокси-8-аминохинолин. Диэтиламиноэтанол. Хлоридрат диэтиламиноэтилхлорида. Диэтиламиноэтил-6-этокси-8-аминохинолин	
33. <i>Хинозол</i>	443
Стадии синтеза. Ортонитрофенол. Ортоаминофенол. Ортооксихинолин. Ортооксихиполипсульфат (хинозол)	
34. <i>Иатрен</i>	
Стадии синтеза. Сульфорортооксихинолин. 7-иод-6-сульфорортооксихинолин (лоретин). Иатрен.	
35. <i>Истицин</i>	450
Стадии синтеза. Натриевая соль 1-8-дисульфовавтрахинона. 1-8-диоксидантрахинон (истицин). Разделение смеси диоксидантрахинонов	
36. <i>Сигнолин</i>	452
Синтез сигнолина	

III. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ВАЖНЕЙШИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

1. <i>Введение</i>	454
2. <i>Производство бромурала</i>	455
Получение изовалериановой кислоты окислением перманганатом. Получение изовалериановой кислоты окислением хромпиком. Получение бромангидрида α -бромизовалериановой кислоты. Конденсация бромангидрида α -бромизовалериановой кислоты с мочевиной (получение бромурала)	
3. <i>Производство веронала</i>	467
Получение малоната натрия. Получение диэтилового эфира малоновой кислоты. Получение иодистого этила. Обработка металлического	

инка. Получение диэтилового эфира диэтилмалоновой кислоты: первый метод, второй метод. Получение технического веронала. Очистка веронала. Получение абсолютного спирта. Переработка отходов	
4. Производство люминала	490
Получение цианистого бензила. Получение фенилуксусного эфира. Получение диэтилового эфира шавелевой кислоты. Получение фенилмалонового эфира. Получение фенилэтилмалонового эфира. Получение фенилэтилбарбитуровой кислоты (люминала). Дополнение — получение алкоголята	
5. Производство фенацетина	504
Производство фенацетина из фенола	
Нитрование фенола. Выделение паранитрофенола. Получение этилового эфира паратолуолсульфоновой кислоты. Этилирование нитрофенола этиловым эфиром паратолуолсульфоновой кислоты. Восстановление паранитрофенола сернистым натрием. Восстановление паранитрофенола чугунными стружками. Получение ацетифенидина (фенацетина).	
Производство фенацетина из хлорбензола	
Получение паранитрофенола из паранитрохлорбензола	
6. Производство антипирина	22
Дiazотирование анилина. Получение солянокислого фенилгидразина. Получение фенилгидразина-основания. Очистка продажного уксусного эфира. Подготовка металлического натрия. Получение ацетоуксусного эфира. Получение фенилметилпиразолона. Получение метилового эфира паратолуолсульфоновой кислоты. Метилирование фенилметилпиразолона метиловым эфиром паратолуолсульфоновой кислоты. Метилирование фенилметилпиразолона бромистым метилом	
7. Производство пирамидона	512
Получение нитрозоантипирина. Восстановление нитрозоантипирина цинковой пылью с бисульфитом натрия. Извлечение аминокантипирина из бензольного маточника. Восстановление нитрозоантипирина сероводородом. Получение диметиламиноантипирина (пирамидона)	
8. Производство атофана	556
Получение бензальдегида. Получение пировиноградной кислоты. Получение фенилхинолинкарбоновой кислоты (атофана)	
9. Производство анестезина	561
Получение парацетотолуидина. Получение парацетоаминобензойной кислоты. Получение этилового эфира парааминобензойной кислоты (анестезина)	
10. Производство новокаина	564
Получение диэтиланилина. Получение диэтиламина. Получение диэтилминотаноло. Получение сернокислой соли парааминобензойной кислоты. Получение хлоргидрата парааминобензоилдиэтиламинотаноло (новокаина).	
11. Производство сальварсана и неосальварсана	574
Дiazотирование параамидофенола. Арсенирование диазо-производного. Получение технической натриевой соли оксифениларсиновой кислоты. Получение чистой натриевой соли оксифениларсиновой кислоты. Получение оксифениларсиновой кислоты. Получение нитрооксифениларсиновой кислоты. Получение средней натриевой соли нитрооксифениларсиновой кислоты. Получение диоксидиминияарсенобензола. Получение хлоргидрата диоксидиминияарсенобензола (сальварсан, „606“). Копуляция сальварсана с ронгалитом (неокислота). Получение натриевой соли неокислоты (неосальварсан, „914“)	
12. Производство гваякола	591
Получение гваякола из ортохлорфенола	
Хлорирование фенола. Омыление ортохлорбензола. Получение пирокатехина. Получение натриевой соли монометилового эфира	

серной кислоты. Получение монометилового эфира пирокатехина (гваякола)	
Получение гуаякола из ортодихлорбензола	
Сульфирование ортодихлорбензола. Омыление ортодихлорбензол-сульфокислоты. Нейтрализация и отделение сульфатов. Отщепление сульфогруппы. Экстракция и очистка пирокатехина	
Получение гуаякола из ортонитрофенола	
Получение ортонитроанизола. Получение ортоанизидина. Диазотирование ортоанизидина. Разложение диазо-соединения. Выделение технического гуаякола. Очистка гуаякола. Использование отходов медного купороса	
Получение гуаякола из ортохлорнитробензола	
Метилирование ортохлорнитробензола	
13. Производство углекислого гуаякола (дуотала) . . .	627
14. Производство гуаякоксульфокислого калия (тиокола) . .	629
Предметный указатель	633
Указатель авторов	638
Указатель патентов	642

СОКРАЩЕНИЯ НАЗВАНИЙ ЖУРНАЛОВ И КНИГ

- | | |
|-----------------------------------|---|
| Ann. | — Liebigs Annalen der Chemie |
| Ann. Inst. Pasteur | — Annales de l'Institut Pasteur |
| Arch. exp. Path. u. Pharmac. | — Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie |
| Arch. klin. Med. | — Deutsches Archiv für klinische Medizin |
| Arch. Sch. u. Tr. Hyg. | — Archiv für Schiff und Tropen Hygiene, Pathologie und Therapie |
| Arch. Heilk. | — Archiv für Heilkunde |
| Arch. Pharm. | — Archiv der Pharmazie |
| B. | — Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft |
| Berl. klin. Wochensch. | — Berliner klinische Wochenschrift |
| Bull. Soc. Chim. | — Bulletin de la Société chimique de France |
| C. | — Chemisches Zentralblatt |
| C. R. | — Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Paris. |
| C. R. Soc. Biol. | — Comptes rendus hebdomadaires des séances de la Société de biologie. |
| Coll. trav. chim. Tchecoslovaques | — Collection des travaux chimiques Tchecoslovaques. |
| Fr. | — Friedländer. Fortschritte der Teerfarb-fabrikation. |
| H. S. | — Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie |
| J. Am. Chem. Soc. | — Journal of the American chemical Society |
| J. Biol. Chem. | — Journal of biological Chemistry. |
| J. Chem. Soc. | — Journal of the chemical Society. |
| J. Soc. Chem. Ind. | — Journal of the Society of chemical Industrie |
| J. pr. Chem. | — Journal für praktische Chemie |
| Jahr. Chem. | — Jahresberichte für Chemie |
| Ind. and eng. Ch. | — Industrial and engineering Chemistry |
| Med. Times a. Gazette | — Medical Times and Gazette. |
| Monatsh. | — Monatshefte für Chemie |
| Proc. Roy. Soc. | — Proceedings of the Royal society of London |
| Trans. Roy Soc. Edinb. | — Transactions of the Royal society Edinburgh. |
| Ullmann Enz. | — Ullmann Enzyklopädie der technischen Chemie |
| Zschr. ang. Chem. | — Zeitschrift für angewandte Chemie |
| Zschr. f. analyt. Chem. | — Zeitschrift für analytische Chemie |
| Zschr. klin. Med. | — Zeitschrift für klinische Medizin. |
| Док. Ак. наук | — Доклады Академии наук |
| Ж. | — Журнал Русского физико-химического общества |
| Ж. прикл. хим. | — Журнал прикладной химии |
| Ж. Хим.-фарм. инст. | — Журнал Научного химико-фармацевтического института, Москва. |
| Изв. Ак. наук | — Известия Академии наук |
| Труды 2 МГУ | — Труды второго Московского университета. |

ВВЕДЕНИЕ

Основы электронной теории в химии органических соединений

Образование
молекул из
разнородных
атомов

При взаимодействии двух электронейтральных атомов и образовании ими бинарной молекулы имеет место смещение одного или нескольких электронов с системы одного атома к системе другого; от менее устойчивой атомной системы электроны переходят к системе более устойчивой, причем более устойчивой следует считать ту атомную систему, которой присуще большее количество валентных электронов. Таким образом при взаимодействии атома натрия с атомом хлора электрон с атома Na переходит на атом Cl, ибо в системе атома Na имеется один валентный электрон, а в системе атома Cl их 7.

Если системы обоих реагирующих атомов резко отличаются одна от другой по своей устойчивости и имеет место прямой переход валентных электронов с образованием двух ионов: *положительного* из системы менее устойчивого атома и *отрицательного* из системы более устойчивого, то оба эти иона далее электростатически стягиваются между собою. В этом случае говорят о *гетерополярной* связи между обоими атомами.

Но если системы соединяющихся атомов не резко отличаются одна от другой по количеству валентных электронов и следовательно по своей устойчивости, то имеет место лишь перетяжка одного-, двух- или трехвалентных электронов с менее прочной атомной системы к более прочной (но не полный их переход от одного атома к другому), и в этом случае условно говорят, что один атом по отношению к другому зарядился положительно, а другой отрицательно, хотя полного перехода валентных электронов от одного к другому и не произошло. Например: когда атом углерода соединяется с атомом хлора, электроны с атома углерода перетягиваются к атомам хлора и образуется молекула четыреххлористого углерода, формула которого изображается следующим образом: $C^{++++}Cl_4^{-}$. Аналогичное имеет место например при образовании молекулы перекиси марганца, которая изображается электронной формулой $Mn^{++++}O_2^{-}$.

В этих двух случаях полного перехода электронов с атомов С или Мп соответственно к атомам хлора или кислорода не происходит и поэтому связь между обоими соединяющимися атомами

считается *неполярной* в отличие от *полярной* или, точнее, *гетерополярной* в молекуле Na^+Cl^- .

Важно отметить, что при суждении о большей или меньшей относительной прочности каждого атома из соединяющихся атомов кроме относительного количества валентных электронов, присущего атому, имеет значение и относительная величина их атомных радиусов или, если соединятся между собой уже два готовых иона, относительные размеры радиусов этих ионов. Если например соединяются атомы двух элементов, стоящих в одной вертикальной группе системы Менделеева, то валентный электрон отходит от того атома, радиус которого относительно больше к тому атому, радиус которого относительно меньше. Положение, что атомная система с меньшим радиусом прочнее, чем система с большим радиусом, касается тоже и отдельных ионов. Например при действии свободного хлора на ион Sn^{++} остающиеся в последнем два валентных электрона перетягиваются к двум атомам хлора. О размере радиуса атома или иона можно судить по таблицам соответствующих радиусов, которые уже установлены работами Гольдшмидта¹ (Goldschmidt), Паулинга² (Pauling) и др.

Все сказанное одинаково относится к атомам или ионам всех элементов периодической системы, в том числе и к атому углерода. Рассмотрим например случай взаимодействия атома углерода с атомами водорода. Так как в системе углерода имеются четыре валентных электрона, а в системах водорода лишь по одному, то электроны оттягиваются от атомов водорода к атомам углерода и поэтому мы теперь условимся изображать систему углеродного атома в молекуле метана через C''' , а атомов водорода через H^+ , т. е. в виде ионов (хотя полного перехода электронов и не происходило), а образующуюся молекулу в виде: $\text{C}''' \text{H}_4^+$.

Как уже указано, при этом мы вовсе не разумеем, что электроны с водородов полностью переходят к системе атома углерода, — они лишь подходят ближе к последнему и удаляются от первого, причем все атомы поляризуются.

Если соединяются два совершенно одинаковых атома, например два атома водорода или два атома хлора и т. д., то ясно, что системы обоих атомов равноценны и следовательно, хотя электроны в обоих атомах и отходят от их нормального положения, но в одинаковой в обоих атомах степени; в этом случае полагают, что электроны с каждого атома, оттянувшись по направлению к другому, останавливаются посредине между обоими и таким образом связывают их между собой. Однако мы можем условиться изображать систему молекулы, например хлора, таким образом: $\text{Cl}'\text{Cl}'$ и именно на том основании, что если молекула хлора Cl_2 будет реагировать например с молекулой $\text{K}'(\text{OH})'$, то произойдет разрыв молекулы Cl_2 на ионы Cl' и Cl' , причем каждый из образующихся ионов элек-

¹ V. M. Goldschmidt, B. 60, 1263 (1927).

² L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 49, 765 (1927).