

Н.Н. Орлов

**Успехи в области красителей и
полупродуктов**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
Н11

Н11 **Н.Н. Орлов**
Успехи в области красителей и полупродуктов / Н.Н. Орлов – М.: Книга по Требованию, 2016. – 804 с.

ISBN 978-5-458-60552-6

ISBN 978-5-458-60552-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2016
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2016

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.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Свою речь, произнесенную в 1927 г. в Химическом обществе Франции, Fierz¹ начинает весьма знаменательным вопросом. Производство красящих веществ,— говорит он,— достигло в наши дни такой высокой степени развития, все возможности кажутся настолько исчерпанными, все методы работы настолько установившимися, что является вопрос, можно ли ожидать в будущем таких же крупных открытий, какие мы имели здесь в прошлом?

Sisley² констатирует, что в области открытия новых красителей наблюдается некоторый застой, и на основании чисто практических соображений прямо спрашивает: следует ли красочной промышленности искать новых красителей.

Из этих двух вопросов легче ответить, конечно, на последний. Для этого нужно только знать современное положение красочной промышленности и нужды тех производств, которые она обслуживает. Сам Sisley отмечает ряд конкретных примеров, показывающих, что, несмотря на громадное количество существующих в настоящее время красящих веществ, красильщики испытывают нужду в некоторых представителях их. Так, для крашения гребенной шерсти требуются красители, которые при низкой стоимости были бы равноценны неоланам; в крашении шерстяной пряжи нехватает прочного к валянию оранжевого красителя, для шелка недостает прочных к свету и валянию желтого, голубого, красно-фиолетового и зеленого, для ацетатного шелка не имеется хорошего черного, затем голубого морского и оливково-зеленого и т. д.

Труднее найти ответ на вопрос Fierz'a. Для этого недостаточно знать современное положение красочной промышленности (ее статику),— необходимо, кроме того, бросить взгляд назад, составить представление о ее динамике, и лишь тогда могут до некоторой степени выясниться перспективы ее развития в будущем.

Составить более или менее ясное представление о динамике красочной промышленности можно на основании изучения тех этапов, через которые она прошла. Подобными этапами, зафиксированными в технической литературе, являются обзоры ее состояния и ее достижений, которые в значительном числе появляются на страницах специальных журналов. Таковы, например, кроме уже упоминавшейся речи Fierz'a, статьи Mayer'a,³ Tiess'a⁴ и, в особенности многочисленные, Ноoley'a.⁵ Однако, большинство этих обзоров характеризует успехи красочной промышленности, сделанные в течение короткого отрезка времени — чаще всего одного лишь года; затем, как и полагается журнальным статьям, они кратки, отмечают лишь главнейшие моменты развития, обращают внимание, если не исключительно, то по преимуществу на факты, имеющие техническое значение, оставляя в стороне работы теоретического характера. Между тем для прогноза на будущее красочной промышленности как раз эти последние представляют

¹ Bull. (4) 41, 1549, 1927; Ж. Х. Пр. 1—4, 9, 1928.

² Rev. gén. Teinture, Impress., Blanchim. Apprêt 8, 1043, 1930; С., 1931, I, 1014.

³ Z. angew. Chem. 40, 883 (1927).

⁴ Ibid. 43, 615 (1930); Ж. Х. Пр. 34, 2067 (1930).

⁵ Chem. Age 17, 3 (1927); 20, 488, 3; 502, 14; 516, 37; 519, 45; 524, 5; 528, 15; 533, 23; 537, 30; 541, 39; 546, 47 (1929); 22, 560, 3; 564, 11; 568, 18; 563, 25; 567, 31; 572, 37, 8; 576, 7; 580, 13; 586, 31; 588, 29; 593, 37; 598, 43 (1930); 24, 607, 8; 611, 17; 616, 24; 619, 29; 26, 4 (1932); Ж. Х. Пр. 1927, 936; 1929, 1627; 1930, 1317; 1931, 195, 314, 482; 1932, 55; С., 1931, I, 525; Ан. Пр. 5—6, 77 (1932).

наибольший интерес. Наконец, один год — срок слишком короткий; на протяжении его едва ли может быть закончена полностью проработка более или менее серьезного вопроса из химии или технологии красителей. Очевидно, этим объясняются пробелы, которые легко заметить при ознакомлении с подобного рода обзорами; так, в них нередко можно встретить указания, что в области производства той или иной группы красящих веществ почти ничего нового в отчетном периоде не сделано, однако эти «почти», суммируясь на протяжении ряда лет, дают иногда такие достижения, мимо которых никак нельзя пройти.

Особняком от вышеназванных обзоров стоит статья Fr. Maueг'a, напечатанная в «Chemiker Zeitung» за 1931 г. и вышедшая недавно в русском переводе в виде отдельной брошюры под заглавием «Химия красителей в 1930 г.». Эта прекрасная работа представляет собою исчерпывающе полную сводку всех исследований в области красителей и их полупродуктов и всех относящихся сюда патентов, сделанных или взятых на протяжении 1930 г. Громадное значение ее для всех работающих по анилино-красочной промышленности несомненно. Тем не менее, она так же не может осветить динамику развития последней, как и те короткие обзоры, о которых речь шла выше, — потому что она, подобно им, слишком ограничена во времени, а кроме того, вследствие сжатости изложения, очень часто является лишь справочником, указывающим, какой вопрос подвергался разработке, и где напечатан соответствующий материал.

Поэтому, отдавая должную дань уважения всем отмеченным выше работам, считаем бесполезным дать ряд очерков по анилино-красочной промышленности в ином разрезе. Нашей задачей является выяснение развития химии и технологии красящих веществ и их полупродуктов примерно за последнее десятилетие. Такой сравнительно длинный срок выбран нами не случайно. Он охватывает, во-первых, тот период существования этой промышленности, когда она, оправившись от военных потрясений, могла развиваться в капиталистических странах в условиях частичной стабилизации капитализма. Этот период охватывает и часть годов кризиса, ухудшившего условия сбыта и обострившего конкуренцию и вместе с тем чрезвычайно усилившего подготовку капиталистических государств к войне, в том числе химической. Последнее обстоятельство отразилось на росте анилино-красочной промышленности, на ее сырье, на методах получения продуктов. Что касается нашей союзной анилино-красочной промышленности, то этот период включает в себе значительную часть цикла ее развития, начиная от первых лет ее возникновения и почти до настоящего момента.

Выбор такого сравнительно большого срока дает право надеяться, что в принимаемом обзоре могут быть рельефно выявлены главные направления развития этой промышленности.

Разумеется, мы не могли совершенно точно вложить изложение в рамки последнего десятилетия: вследствие той преимущества, которой связаны отдельные работы трактуемой области, нам приходилось местами касаться исследований, относящихся и к более раннему периоду.

Круг обзора мы не ограничили только вопросами, имеющими практическое значение, — наоборот, мы включили в него по указанным выше соображениям также и исследования чисто теоретического характера. Вместе с тем мы не ставили своей задачей исчерпывающе охватить весь материал, накопленный за указанное время в этой чрезвычайно обширной и интересной области знания. Объем брошюры Maueг'a, написанной очень лаконично и посвященной обзору работ за один только год, показывает, что для подробного изложения этого материала понадобилась бы не одна тысяча страниц. Здесь каждую главу легко можно было бы развернуть в отдельную монографию. Поэтому мы поставили перед собой задачу несравненно более скромную. Мы задались целью осветить только более или менее выдающиеся моменты развития органического синтеза, по преимуществу красителей и полупродуктов, но зато сделать это настолько обстоятельно, чтобы удовлетворить пытливого широкого круга читателей, и притом в такой мере, чтобы у них не было нужды обращаться за дополнительными сведениями к первоисточникам. Для лиц же, специально интересующихся тем или иным вопросом, последние указаны в подстрочных примечаниях.

В заключение еще отметим, что в упоминавшейся выше речи в Химическом обществе Франции Fierz обуславливает все успехи в области красочной промышленности тремя причинами: 1) интуицией гения, 2) случайными открытиями, 3) систематическими исследованиями. При этом он считает, что главную роль здесь играют систематические долгие и трудные, иногда даже бесплодные исследования, почти такое же значение имеют случайные открытия, и, наконец, иногда только оказывает влияние гениальная интуиция. Мы позволяем себе не согласиться с этим утверждением Fierz'a. Нам кажется, что основным определяющим фактором в успехах красочной промышленности, как и всякой иной, является потребность, возникающая в производстве либо в потреблении.

Эта потребность, стимулируемая в условиях капитализма конкуренцией, напрягает интуицию гения, использует, часто по методу непосредственного заказа, систематические исследования и случайные (в действительности имеющие место лишь в результате упорных исканий) открытия.

Нельзя забывать и влияния потребностей войны и ее подготовки, в колоссальной степени определяющих и стимулирующих в капиталистических странах направления развития производства тех, а не иных красителей.

В целях удобства пользования книгой мы разбили ее на 2 части, рассмотрев отдельно полупродукты и красители.

Проф. Н. Н. Орлов.

Май, 1935 г.
Киев

ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ

§ 1. В основе процессов получения промежуточных продуктов лежат реакции замещения. Замещению подвергаются или водородные атомы ароматических ядер исходных веществ, или уже находящиеся в них субституенты. Оно может происходить или под воздействием чисто химических реактивов, или под влиянием каталитически действующих тел; кроме того, оно может стимулироваться электрическим током и световой энергией. В зависимости от этого способы приготовления промежуточных продуктов можно подразделить на чисто химические, каталитические, электрохимические и фотохимические.

Значение их в технике неодинаково. В тех процессах, с помощью которых осуществляется фабрично-заводское приготовление промежуточных продуктов, до сих пор главную роль играют химические реактивы. Однако, наряду с ними, все большее значение приобретают каталитические процессы, которые во многих случаях успешно конкурируют с воздействием химических реактивами и зачастую начинают вытеснять их. Наоборот, значение электрохимических процессов еще очень скромно, и внедрение их в технику только начинается. Наконец, в области фотохимических процессов сделаны пока только первые, робкие еще попытки использования их для приготовления промежуточных продуктов.

ОРИЕНТИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

Спектрохимические исследования дериватов бензола Auwers'a

§ 2. В исходных материалах для приготовления промежуточных веществ, т. е. главным образом в ароматических углеводородах — бензоле, нафталине, антраcene и т. д. — имеется целый ряд водородных атомов, которые могут быть замещены на те или иные субституенты. Однако, в отношении этого замещения только у бензола все водородные атомы равноценны между собой, т. е. каждый из них одинаково легко или трудно может быть замещен на определенный субституент, причем только у бензола монозамещенные не имеют изомеров. У нафталина, как известно, атомы водорода не равноценны, а делятся на две группы (α и β); в зависимости от этого даже монозамещенных у нафталина существует по два изомера. Еще сложнее отношения у антрацена: здесь имеется даже три группы водородных атомов (α , β и γ), так что этот углеводород может дать три изомерных монозамещенных.

Кроме того, даже и в бензольном ядре водородные атомы равноценны между собой только при условии отсутствия в нем замещающих групп, введение же хотя бы одного заместителя влечет за собой изменение свойств бензольной молекулы. Такой эффект, разумеется, вполне понятен, если вводимый субституент представляет собой amino- или сульфогруппу или иной химически активный заместитель; однако, он наблюдается также и при вступлении в молекулу бензола групп, в химическом смысле индифферентных.

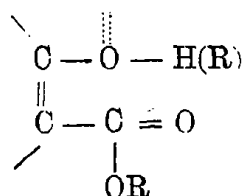
Auwers¹ подверг спектрохимическому исследованию различные дериваты бензола и для целого ряда субституентов установил вызываемое их введением экзальтирующее действие. Последнее может обуславливаться двумя причинами: во-первых, входящий заместитель может уменьшать оптическую уравновешенность

¹ Lieb. Ann. 422, 160 (1921).

двойных связей и этим вызывать увеличение преломляющей и рассеивающей способности; во-вторых, он может создавать активную конъюгацию и этим действовать непосредственно экзальтирующим образом. К заместителям первого ряда относятся галогены, алкилы и гидроксил. Наоборот, фенольные эфиры, амины и альдегиды принадлежат к соединениям с непосредственной экзальтацией.

Поэтому со спектрохимической точки зрения алкоксила следует рассматривать как ненасыщенные группы, парциальные валентности которых образуют сопряжения с двойными связями ядра. Аминогруппа особенно выделяется по своему сильному действию; и если рассматривать величину экзальтаций как мерило ненасыщенности отдельных радикалов, то ее нужно по этому признаку отнести к наиболее ненасыщенным группам; следует указать, что и химические отношения аминов согласуются с таким толкованием.

Чтобы установить, какое влияние в спектрохимическом отношении оказывают различные заместители на бензольные дериваты с активной конъюгацией, Auwers определил удельные экзальтации ряда *o*-замещенных эстеров бензойной кислоты. Оказалось, что галогены и алкилы также и здесь не производят никакого действия; аминогруппа является, как и в простых замещенных бензола, наиболее активной, карбокс-алкильная, кето- и альдегидная группы действуют так же, как в предыдущем случае, а влияние алкоксилов и в особенности гидроксила здесь гораздо сильнее, что и понятно, так как эти радикалы теперь стоят на конце активной конъюгации:



Таким образом химическая природа субституента имеет большое влияние на его спектрохимическое действие. Наоборот, место, занимаемое им в молекуле, не имеет такого значения, хотя все же *ortho*- и *vic*-дериваты обладают наименьшими, а *para*- и *sym*-соединения — наивысшими экзальтациями. Поэтому можно формулировать как правило, что с увеличивающимся удалением заместителей друг от друга экзальтации возрастают, с приближением их одного к другому — падают.

Влияние замещения на молекулярный объем, оптическую реактивность и величину теплоты сгорания

§ 3. Почти одновременно с Auwers'ом вопросами замещения в бензольном ядре занимался Weinberg.¹ Он утверждает, что каждое замещение в молекуле бензола имеет следствием известное изменение ароматического характера соединения, величина которого зависит от рода, числа и места замещающих групп. Так, например, в отношении диалкил-*o*-толуидинов или анизидинов еще в 1892—1893 г. он доказал, что свойства их почти такие же, как у ароматических аминов. По опытам оказывается, что вызываемое вступлением субституента увеличение объема молекулы сопровождается соответственным замедлением колебаний атомов внутри молекулы, и параллельно с этим уменьшается запас энергии.

Как известно, молекулярные объемы химических соединений пропорциональны их молекулярным рефракциям, и поэтому последние могут служить мерилем первых. Для бензола Auwers нашел $M_x = 25,93$, что приблизительно согласуется с суммой атомных рефракций составляющих его элементов. Так как по Eisenlohr'у аддитивный фактор M_x для CH_2 равен 4,598, то для толуола M_x должна бы быть равна 30,53, а в действительности она составляет 30,81. Таким образом здесь получается увеличение (экзальтация) в 0,28; при удлинении боковой цепи оно еще более повышается (для этил-бензола — 0,33, пропил-бензола — 0,40); кроме того, у изомерных полизамещенных продуктов экзальтация повышается

¹ Ber. 54, 2171 (1921).

от *ortho* к *para*. Так, для ксилолов найдено: o — 0,39, m — 0,51, p — 0,58. То же самое наблюдается для крезолов. Наоборот, при переходе от диметиланилина к диметил-*o*-толуидину экзальтация равна — 0,75, к диметил-*p*-толуидину равна + 0,62. На основании этих и подобных сопоставлений Weinberg находит, что алкилы, в зависимости от их положения и отношения к другим субституентам, следуя известным закономерностям, дают очень различные экзальтации.

Аналогичная картина наблюдается в области спектров поглощения бензола и его дериватов. Сам бензол имеет 7 полос абсорбции, из которых максимальной интенсивностью обладает полоса, отвечающая числу колебаний $1/\lambda = 3850$. Спектроскопические наблюдения, произведенные Balie и Collie, Parvis'ом и др., показывают, что вследствие вступления заместителей эта полоса сдвигается в направлении более длинных волн. Соответственно этому, число колебаний уменьшается, и это замедление колебаний очевидно обуславливается задерживающим влиянием заместителей. Характерным такого рода эффектом можно считать, например, разницу спектров поглощения фенола 3700 и фенолята натрия 3450. Аналогичны числовые разницы у всех иных фенолов, а также аминов и т. д. Отсюда видна зависимость между абсорбцией световых лучей и молекулярной рефракцией.

Наконец, мерилom запаса энергии химического соединения может служить теплота сгорания. Если сравнить теплоты сгорания бензола и толуола, то окажется разница в 153,3 кал, тогда как по данным различных авторов она составляет для CH_2 в алифатических телах 156 кал. Таким образом здесь имеется минус в 2,7 кал. У *m*-ксилола этот минус увеличивается до 5,4, у *p* — на 5,6 кал. Если сравнивать фенол с крезолами или анилин с толуидинами, то эта разница еще значительнее. Далее оказывается, что теплоты сгорания уменьшаются при введении в молекулу бензола не только метилов, но и иных групп — гидроксила, аминогруппы и т. д. Отсюда следует, что бензольное ядро в своих замещенных дериватах уже не обладает первоначальным запасом энергии, причем наблюдаемое уменьшение последней находится в явственном параллелизме со сдвигом абсорбционных полос в направлении более медленных колебаний.

Weinberg считает причинную связь между изменениями отмеченных физических констант несомненной и поэтому находит, что изучение эффектов вступления в молекулу бензола субституентов должно повести к разъяснению его тонкой структуры.

Причины ориентирующего влияния заместителей по прежним представлениям и новым воззрениям

§ 4. Нарушение равноценности водородных атомов в молекуле бензола при вступлении в нее какой-либо замещающей группы явствует из того, что при повторном замещении второй субституент занимает в отношении первого совершенно определенное положение; таким образом имеющийся в ядре первый субституент ориентирует вступление второго. На основании экспериментального материала было установлено, что такие заместители, как сульфо-, нитро-, карбоксильная, альдегидная и пр. группы направляют второй заместитель в *m*-место, а галогены, гидроксильная, алкоксильная, алкильная, amino- и др. группы — дают *o*- и *p*-замещение. В нафталиновом и антраценовом ядрах, вследствие наличия двух, соответственно трех конденсированных колец, отношения еще сложнее; так, например, у них часто при ориентировании в *m*-положение субституент вступает в «другое» ядро.

Относительно причины определенного ориентирующего влияния заместителей было высказано несколько гипотез; одна из них, например, допускала изменения в степени насыщенности углеродных атомов ядра, в зависимости от присутствия уже имеющегося в нем субституента; другая обуславливала ориентацию наличием в замещающей группе кратной связи или атома, легко переходящего в состояние высшей валентности, третья — «активированием» двойных связей ядра, четвертая — изменениями электрохимического характера, в силу предположения, что углеродные атомы ароматического ядра поочередно заряжены положительным и отрицательным электричеством.

Все же, несмотря на собранный громадный фактический материал, полной ясности в области ориентирующего влияния заместителей достигнуто не было, и разработка этого вопроса за последние годы интенсивно продолжалась.

§ 5. Pastak¹ делит замещающие элементы и радикалы на: 1) основного характера: H, CH₃, (Cl), (Br), OH, NH₂ и 2) кислото: HSO₃, NO₂, COOH, N : N · Ar, (Cl), (Br). Если вводимый в монозамещенный бензольный дериват второй радикал принадлежит к той же группе, что и первый субституент, то происходит *m*-замещение; если оба радикала относятся к различным группам, то возникает *o*-, *p*-замещение. Накоплению основных заместителей в нормальных (т. е. *m*-) местах способствует введение кислых радикалов. Находящиеся в ядре Cl- и Br-атомы по проявляемому ими ориентирующему действию причисляются к I группе; наоборот вводимые в ядро атомы тех же элементов ведут себя как радикалы II группы; при введении третьего субституента второй атом галогена обнаруживает также свойства радикалов I группы.

Следуя этому правилу, можно разделить продукты замещения бензола на нормальные, которые образуются согласно вышеуказанным правилам, и ненормальные, т. е. неподчиняющиеся им. Первые более устойчивы, чем вторые, у которых находящийся на «неправильном» месте заместитель легко вытесняется соответствующим этому месту радикалом. Если в бензольном деривате имеются две возможности замещения, то всегда образуется нормальное замещение; например, 3,4-динитрофенол при замене одной нитрогруппы на аминогруппу всегда переходит в 3-амино-4-нитрофенол и никогда — в аномальный изомер 3-нитро-4-аминофенол.

§ 6. Из других закономерностей, относящихся к узко ограниченной области, отметим наблюдение Bargeilini;² изучая дигалогенозамещенные фенетицина и анизицина, он установил, что если подвергать галогенированию дериваты *p*-аминофенола с алкилированной гидроксильной и ацетилированной аминогруппами, то один атом галогена вступает в *o*-место к первой, другой — в *o*-место ко второй из них.

§ 7. Реагек³ изучал скорость реакции толуидинов с бензил-хлоридом и установил, что энергия активирования у *o*-соединений значительно больше, чем у *p*-изомеров. Он объясняет это действием побочных валентностей между CH₃ и NH₂, которые инактивируют последнюю. На основании этого следует ожидать, что подобное взаимодействие между заместителями A и B в местах 1 и 2 бензольной молекулы может быть парализовано такой группой C в положении 6, которая в свою очередь может входить в сочетание с A побочными валентностями; такой случай действительно наблюдал Меншуткин при *o*-ксилидине. Аналогично этому, *o*-эффект у 1-нитро-2,6-дихлорбензола можно объяснить разделением влияния побочной валентности нитрогруппы на оба атома хлора.

§ 8. Hamnik⁴ формулирует правило ориентирующего влияния отдельных атомов и групп в ядре бензола следующим образом. Если в бензольном производном XY имеется заместитель XY, в котором Y принадлежит по периодической системе элементов к высшей группе, чем X, или, будучи в той же группе, имеет меньший атомный вес, чем X, то второй заместитель становится в *m*-положение к группе XY.

Во всех других случаях, а также тогда, когда XY выражен лишь одним атомом, второй заместитель становится в *o*-, *p*-положение. Когда X и Y одинаковы, как, например, у групп C—C и N—N, то условия для ориентировки в *m*-положение не имеется, и поэтому заместитель вступает в *o*-, *p*-место. Смешанные группы, как, например, —CH₂Cl, —CHCl₂, ориентируют и в *o*-, *p*- (от наличия группировки —CH), и в *m*-место (от наличия —CCl₂).

Единственным исключением из этого правила является нитрогруппа. Она должна была бы ориентировать в *m*-место, но бромирование и нитрование нитрозобензола в сероуглеродном или хлороформном растворе показывает, что здесь образуются *p*-производные. Исследуя причины этой аномалии, Hamnik установил, что нитрозобензол в названных растворителях не мономолекулярен, а в значительной степени ассоциирован. Наоборот, в уксуснокислом растворе, в котором он мономолекулярен, *p*-соединения не получается. Отсюда он выводит заключение, что нитрогруппа по существу имеет *m*-ориентирующее влияние. Кроме того, опыты обработки бром-нитрозобензолов азотнокислым серебром показали, что у *o*- и *p*-изомеров при этом образуется осадок бромистого серебра, у *m*-соединения его не получается. Это свидетельствует, что активирующее действие нитрогруппы на *o*- и *p*-стоящий галоген то же самое, что у нитро- и других *m*-ориентирующих групп.

¹ С., 1925, I, 1864.

² С., 1929, I, 1807; 1930 32 II, 2774; 1931, I, 2460.

³ Nature 129, 57 (1932); С., 1932, I, 2574.

⁴ Journ. chem. Soc., London, 2358 (1930); С., 1931, I, 260; Ж. Х. Пр. 3, 332 (1931).

§ 9. Kerkhof¹ делит реакции замещения в бензольном ядре на замещение «прямое» и «непрямое», причем последнее происходит в том случае, если в нем присутствует уже одна из групп: OH, NH₂, OR, NHR и CH₃. В этом случае реакции протекают очень гладко, и субституенты вступают в *о*-, *р*-места; вновь вступающие группы могут быть вытеснены восстановлением, гидролизом или дальнейшим замещением, причем в ряду: NO₂, Cl, Br, J, SO₃H, CHO и COOH каждая из названных групп может вытеснить последующую. Аналогично относятся диазо — N = NX и ацет-оксид-меркурогруппа — Hg · O · CO · CH₃, причем первая из них занимает в приведенном ряду место за нитрогруппой, вторая — за альдегидной. При «прямом» замещении такого вытеснения не наблюдается.

В ряду нафталина относительно влияния субституентов на второе ядро ничего определенного неизвестно; поэтому исследования автора ограничились гомонуклеарными реакциями.

Из литературных данных и собственных опытов он вывел заключение, что установленные для бензольного ряда правила сохраняют свое значение также и для нафталина. Последний можно рассматривать до известной степени как бензол с *о*-включенным мостом — CH : CH · CH : CH—, который заступает место одного алкила. Тогда положения 1 и 4 надо считать как *орто*-, 2 и 3 — как *мета*-, а *пара*-места в точном значении этого слова совсем не существует. Соответственно этому поддаются вытеснению только α -стоящие субституенты, а β -заместители, например, на месте 2, остаются неизменными даже в том случае, если в соседстве с ними, в месте 3, стоит гидроксил или иная активирующая группа.

§ 10. Так как по вышесказанному замещающие группы могут вытеснять одна другую лишь в определенной последовательности, то, как указал Dienske,² этими отношениями можно воспользоваться для определения строения органического вещества. Обычно бывает так, что если субституент, стоящий в *о*- или *р*-месте к направляющей группе, вытесняется вновь вступающим, то последний занимает его место; наоборот, субституент, стоящий в *т*-месте к направляющей группе, никогда не вытесняется. Это дает возможность из соединения неизвестного строения получить дериват вполне определенной структуры и на основании этого сделать заключение о строении первого.

Вторая возможность определения строения на основании явлений замещения состоит в изменении последовательности, в которой субституенты вступают в ядро. Так, например, бромированием *р*-родан-анилина Dienske получил дибромопроизводное. Для определения взаимного размещения субституентов он обрабатывал полученный продукт бромом в уксуснокислом растворе, и, вследствие вытеснения родановой группы бромом, получил 2, 4, 6-трибром-анилин; отсюда следует, что родановая группа должна стоять в месте 2 или 4, а так как обработка дибромзамещенного окислителем, для перевода родановой группы в сульфоксил, и удаление последнего гидролизом привели к образованию 2,6-дибром-анилина, то ясно, что родановая группа находилась в исходном веществе в *р*-положении к аминогруппе. С другой стороны, замещением в родан-анилине аминогруппы путем диазотирования на хлор или бром, а в *р*-хлор- или *р*-бром-анилине — галогена на родан получают идентичные *р*-хлор- или *р*-бром-родан-бензолы.

§ 11. Gilman и Wright³ формулировали правила замещения в *фурановом* ядре следующим образом: 1) непосредственное замещение фурана приводит к образованию моно- α -деривата, β -замещенного не получается; 2) прямое замещение моно- α -деривата дает α -, α -дипроизводное, повидимому, без возникновения α -, β -деривата; 3) прямое замещение в ядре α -, α -дизамещенного ведет только к одному α -, α -, β -трипроизводному; при неодинаковых α -заместителях β -место третьего субституента определяется природой α -субституентов по тем же правилам, как в бензольном ряду; 4) прямое замещение в ядре моно- β -деривата (полученного непрямым путем) дает одно α -, β -производное без образования изомеров.

Изучение реакции «непрямого» замещения

§ 12. В области изучения реакции «непрямого» замещения особенно выделяется работа Skraup'a и Pöllen'a,⁴ которые задались целью испытать примени-

¹ С., 1932, II, 2317.

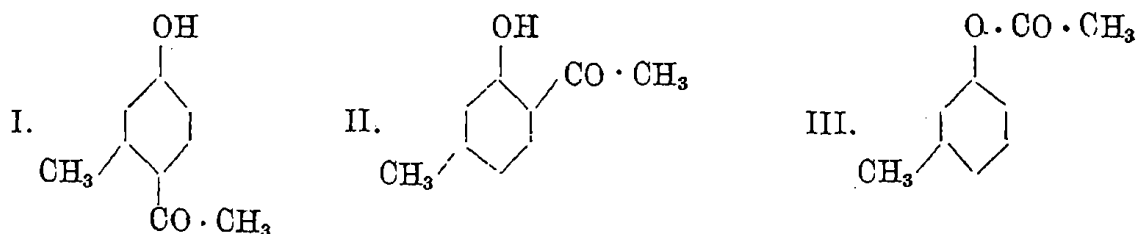
² С., 1927, I, 2410; 1931, I, 260.

³ С., I, 1933, 1444.

⁴ Ber. 57, 2033 (1924).

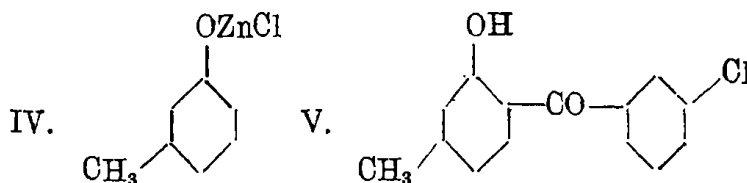
мость принципа Werner'а меняющейся валентности для главнейших типов реакций органической химии (присоединения, отщепления, замещения и т. д.). Их особенно интересовали такие реакции перегруппировки, которые являются второй фазой в процессах непрямого замещения бензольных дериватов: как известно, по обычным современным взглядам в ряде реакций замещения субституент вступает сначала в боковую цепь, а затем перемещается в ядро, занимая *o*- или *p*-положение к этой последней.

Типичным примером таких реакций является превращение *o*-ацил-фенолов в *o*- и *p*-оксикетоны, причем обычно получаются смеси *o*- и *p*-дериватов. Однако, еще в 1904 г. Eijkman нашел, что из *m*-крезола, ацетил-хлорида и $ZnCl_2$ от долгого стояния при обыкновенной температуре получается *p*-ацето-*m*-крезол (I), а при 6-часовом нагревании до $140-160^\circ$ — *o*-ацето-*m*-крезол (II). Поэтому приходится допустить, что возможности превращения промежуточно образующегося в первую фазу реакции *m*-крезол-ацетата (III) особенно сильно зависят от условий опыта.



Надеясь изучением этих отношений разъяснить механизм этой перегруппировки, Skraup и Poller повторили опыты Eijkman'а с той разницей, что они брали уже готовый *m*-крезол-ацетат и нагревали его 6 час. с $ZnCl_2$ при $140-160^\circ$, причем получили, наряду с неизмененным исходным материалом, как единственный продукт, *o*-ацето-*m*-крезол (II); долгое стояние крезол-ацетата с $ZnCl_2$ при обыкновенной температуре привело не к *p*-ацето-*m*-крезолу, а к частичному расщеплению ацетата до свободного *m*-крезола. Эти наблюдения показывают, что при образовании *o*-ацето-*m*-крезола происходит не перегруппировка, а реакция повторного замещения: авторы полагают, что расщепление крезол-ацетата протекает так, что сначала из него образуется $ZnCl$ -крезолат (IV) и ацетил-хлорид; затем последний вступает в ядро, в духе реакции Friedel-Crafts'а с регенерацией $ZnCl_2$.

При таком трактовании следует ожидать, что при проведении этой реакции в присутствии другого кислотного хлорида с высокой температурой кипения он должен вытеснить более летучий ацетил-хлорид; наоборот, при интрамолекулярной перегруппировке второй кислотный хлорид не должен оказывать влияния. Опыт показал, что в присутствии *m*-хлор-бензоил-хлорида действительно получается свободный ацетил-хлорид и 4-метил-2-окси-3-хлор-бензофенон (V), хотя и с ничтожным выходом:



Поэтому механизм реакции, по мнению авторов, должен быть таков: *o*-ацетил-дериват (первая промежуточная фаза) омыливается в соль исходного крезол (IV) (вторая фаза); последняя в бимолекулярной реакции вновь замещается в *o*-месте к гидроксилу (третья фаза). Таким образом интрамолекулярной перегруппировки не происходит, и этот случай к области реакций непрямого замещения не относится.

Что касается *p*-ацето-*m*-крезола, то в своих опытах Skraup и Poller его не получили; отличие этих опытов от условий работы по Eijkman'у заключалось в том, что у последнего при эстерообразовании должна была возникать соляная кислота. Поэтому они насытили свою смесь ацетата и $ZnCl_2$ соляной