

В. А. ИЗМАЙЛЬСКИЙ

**О РЕАКЦИОННОСТИ НАФТАЛИНОВОГО ЯДРА В СВЯЗИ
С ЯВЛЕНИЯМИ РАССЕИВАНИЯ ЭЛЕКТРОМЕРНОГО ЭФФЕКТА.
О МЕТИЛЬНОЙ И ХЛОРИМЕТИЛЬНОЙ ГРУППЕ**

(Представлено академиком А. Е. Порай-Кошицем 28 VI 1940)

В то время как при нитровании α -метилнафталина реакция направляется в первое кольцо, несущее α - CH_3 , в случае нитрования α -нафтметилхлорида, как было показано В. А. Измаильским и А. Н. Козиным⁽¹⁾, реакция направляется, главным образом, во второе кольцо и в качестве главных продуктов образуются 8- и 5-нитро- α -нафтметилхлориды*. Это явление не может быть объяснено только влиянием Cl-атома, так как по величине индуцированного дипольного момента⁽¹⁾ обе группы CH_3 и CH_2Cl обладают сходным поляризующим и сходным активирующим действием. Сравнение направления реакции у бензилхлорида (дает около 85% *o*, *p*-нитроизомеров) и α -нафтметилхлорида (дает не менее 65—70% 5- и 8-нитроизомеров) заставляет сделать заключение, что кольцо нафталинового ряда оказывается как бы менее чувствительным к поляризующему влиянию, чем кольцо бензола. Также и влияние Cl в α -хлорнафталине оказывается недостаточным, чтобы исключить реакцию в положениях 5 и 8 (выход 4-нитроизомера только 31%, остальное 1,5- и 1,8).

Подобные явления, рассматривавшиеся, как проявление «независимости в реагировании» обоих ядер нафталина⁽²⁾, на самом деле имеют другие причины: 1) более слабая поляризуемость под влиянием α -заместителя в сравнении с бензолом вследствие явления рассеивания электромерного эффекта и 2) повышенная реакционность в сравнении с бензолом α -мест в нафталине.

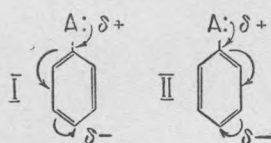
Ослабленное влияние группы CH_2Cl (и, повидимому, вообще ауксо-групп) в α -месте нафталина в сравнении с бензолом мы объясняем, таким образом, уменьшением поляризации вследствие рассеивания электромерного эффекта (1937).

Рассеиванием электромерного эффекта мы называем уменьшение поляризующего влияния вследствие участия в мезомерном состоянии дополнительных резонансных структур в результате анейлирования или разветвления конъюгированных систем.

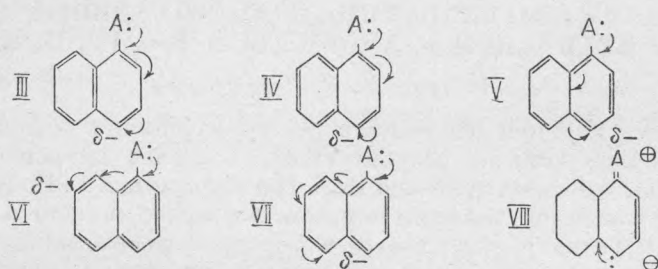
В бензольном ядре поле напряжения, возникающее в результате действия определенной группы, действует по направлению только одного *p*-места и двух *o*-мест. С точки зрения теории мезомерии число возможных

* О номенклатуре см. (1).

полярных структур равно 3. При этом электромерный эффект в результате действия донорной* группы (A) в бензоле может достигнуть p -С-атома через посредство двух одинаковых эноидных систем (I) и (II), он как бы сливается в p -месте. Вследствие этого реакционность p -мест обычно превышает реакционность o -мест**.



В нафталиновом же ядре поле напряжения от действующей в α -месте группы распространяется также на соседнее анеллированное кольцо, вследствие чего число возможных полярных структур при α -заместителе для нафталина возрастает до 7 (4):

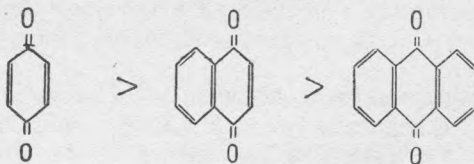


Из схем III—VII*** мы видим, что в системе нафталина правая и левая стороны шестичленного кольца, содержащего заместитель A , не равноценны: в то время как электромерный эффект в структурах III и IV доходит до 4-С-атома без рассеивания, в структуре V, кроме указанного в этой схеме процесса, он может распространяться на соседнее ядро, как указано в схемах VI и VII.

Даже в том случае, когда электромерный эффект достиг 4-С-атома путем, указанным в схемах III и IV, он может распространяться дальше, переходя на соседнее ядро (VIII). Частичный заряд, оставшийся на долю положения 4 в системе нафталина, вследствие явления рассеивания электромерного эффекта будет всегда меньше, чем в бензоле.

Гипотеза рассеивания электромерного эффекта имеет более широкое значение. Она позволяет предвидеть и объяснять ряд явлений в области реакционности, физико-химических свойств, цветности.

Рассмотрим, например, следующий ряд хинонов:



* О термине «донорная группа» см. (6,13).

** Согласно развиваемой нами координационной теории механизма реакции реакционность ароматической, как и другой эноидной системы, по отношению к электрофильному реагенту зависит от способности представлять активный дублет для образования координационного комплекса с данным реагентом (14).

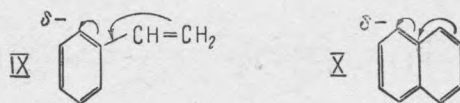
*** Две o -поляризованные структуры для краткости опущены.

Состояние и реакционность этих соединений определяются контраполяризующими (⁵, ⁶, ¹²) влияниями двух СО-групп. Условия для контраполяризующих влияний двух СО-групп наиболее благоприятны у *p*-бензохинона, в то время как они менее благоприятны у α -нафтохинона. В молекуле же антрахинона эти влияния должны быть наиболее ослаблены вследствие рассеивания эффектов на два аниллированных кольца. Стремление последних к ароматическому насыщению (к максимальному вырождению энергии путем резонанса) должно также уменьшать их способность к проводимости электромерных эффектов. Вследствие этого у антрахинона должно наблюдаться наибольшее понижение хинонных свойств (понижение способности окислять и восстанавливаться) и хромофорных свойств. Понижение контравлияний действительно вызывает, как и следовало ожидать*, гипсохромный эффект при переходах от хинона к α -нафтохинону и далее к антрахинону (¹¹). Далее можно было ожидать, что у 2,6-нафтохинона будет более углубленная окраска (она оранжевого цвета) и большая способность окислять, чем у 1,4-нафтохинона, вследствие усиления контравлияний, отсутствия рассеивания эффекта и удлинения эноидной системы между С-группами (в соответствии с принципом длины цепи π -электронов) (⁶).

Исследование А. Н. Козина (⁷) показало, что гипотеза рассеивания эффекта может быть приложена для объяснения понижения хромофорных свойств у 1,4-нитронафтоила по сравнению с 1,4-нитробензоилом.

Рассеиванием поляризующих влияний мы объясняем также гипсохромный эффект, наблюдаемый в таких случаях, как при переходе от малахитового зеленого к кристаллическому фиолетовому, при переходе от несимметричного тринитродифениламина к симметричному гексанитродифениламину, при ацилировании NH₂-групп и т. д.

Вторым моментом, влияющим на направление реакции, как было указано выше, является повышенная реакционность α -мест нафталина под влиянием ненасыщенных С-атомов, лишенных Н-атомов и связей аниллированного кольца. Явления активирования α -мест являются результатом, с одной стороны, поляризации в результате электромерных процессов, в некоторой степени аналогичных процессам, которые имеют место в молекуле стирола и в аукопроизводных бензола.



С другой стороны, несомненно и поляризующее влияние 9- и 10-С-атомов, лишенных Н-атомов и находящихся, следовательно в другом состоянии, более положительном, чем С-атомы СН-групп,** вследствие чего у α -С-атомов создаются более благоприятные условия для проявления дублета, способного стать центром образования координационного промежуточного комплекса с реагентом.

Мы хотели бы далее остановиться на вопросе об изменениях в состоянии СН₃-группы при переходе в СН₂Сl.

* Контраполяризованные системы обладают более сильными хромофорными свойствами, чем синполяризованные, причем хромофорные свойства повышаются с усилением контравлияний (⁵).

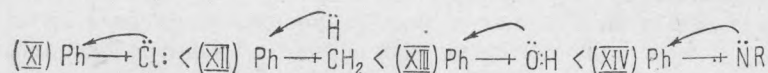
** Правило Марковникова и Зайцева позволяет сделать следующий вывод: менее гидрогенизированные С-атомы являются более положительными по сравнению с более гидрогенизированными.

Группу CH_3 по ее действию приходится причислить к донорным группам (ауксо), хотя она формально не удовлетворяет условиям типичных ауксо (N, O, S), так как она не содержит атома со свободным электронным дублетом.

Электро-отдавливающие (донорные) свойства CH_3 -группы необходимо рассматривать как результат особого строения электронной оболочки вокруг ядерной системы группы CH_3 с наличием во внешнем поле электронов, обладающих в известной мере способностью вступать во взаимодействие с бензольным кольцом или другой эноидной системой [см. (12), 660] и вызывать электромерный процесс, аналогичный тому, который мы наблюдаем для типичных ауксоатомов. Электронная оболочка CH_3 в некоторой мере сходна с оболочкой Cl.

Из измерений Б. П. Орелкина (8) явствует, что CH_3 и Cl кристаллографически тождественны, являются изостерами*. Наружные электронные сферы могут иметь одинаковую кристаллографическую структуру, если протоны втянуть внутрь электронного облака.

Аналогию в электронном механизме взаимодействия групп CH_3 и Cl с эноидными системами мы хотели бы представить схемами** (XI) и (XII), которые необходимо сопоставить с XIII и XIV.

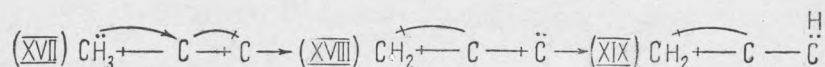


Эти схемы объясняют происхождение ауксофункций CH_3 -группы.

Известной схеме Ингольда (10) XV мы полагаем возможным противопоставить для обсуждения схему XVI



или, если мы будем пользоваться предложенным нами (9) методом формулирования, схемой XVII:



Указанной аналогией объясняется наклонность в системах, содержащих группировку $\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}$ к освобождению протона и перегруппировке (XVIII) \rightarrow (XIX). Это особенно должно проявляться у нафтил-CH-производных.

Введение электрофильного Cl-атома в CH_3 , очевидно, изменяет строение наружной электронной оболочки и тормозит действие электронов связи C—H на соседнюю эноидную систему, что стоит в связи с электрофильностью Cl-атома. Эти изменения в действии CH_3 -группы при введении Cl

* Одинаковое кристаллографическое строение имеют, например, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ и $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$; $\text{CBr}_2(\text{CH}_3) \cdot \text{CBr}_2(\text{CH}_3)$, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CCl}_3$ и $\text{CBr}_2\text{Cl} \cdot \text{CCl}_3$; 1,2,4,5- $\text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}_2$ и 1- CH_3 -2,4,5- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2$.

** Перечеркиванием связующей черты в том или ином месте мы указываем сдвиг дублета (символ полярной связи) (9).

поддерживаются индуктивным и непосредственным* эффектом Cl-атома и приводят к сдвигу состояния системы в сторону CCl_3 .

Резюмируя, мы можем сказать:

Вследствие явления рассеивания электромерного эффекта действие группы $\alpha\text{-CH}_2\text{Cl}$ (и $\alpha\text{-Cl}$), уже само по себе относительно слабое, оказывается совершенно недостаточным, чтобы сообщить 4-C-атому большую реакционность, чем у активированных $\alpha\text{-C}$ -атомов (5 и 8) соседнего второго кольца нафталина. Реакция направляется поэтому, главным образом, в положения 5 и 8.

Что причина недостаточной реакционности 4-C-атома именно в недостаточном влиянии CH_2Cl -группы, ясно видно из наблюдения, что при наличии ONH_2 -группы, обладающей более сильным поляризующим действием, главная реакция направляется в сторону 4-нитроизомера. По опытам А. В. Белоцветова в нашей лаборатории, несмотря на значительное осмоление и образование побочных продуктов (выделен 2,4-динитро- α -нафтол, 15% теории), выход 4-нитро- α -нафтолметилафира составляет около 55% теории.

Лаборатория органической химии
Московского государственного педагогического
института им. К. Либкнехта

Поступило
29 VI 1940

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Измаильский и А. Н. Козин, ДАН, XXVII, № 7 (1940).
² Н. Н. Ворожцов, Ступени в синтезе красителей, 189 (1926). ³ Waters, Physical Aspects of Org. Chemistry, London 464 (1937). ⁴ Pauling, статья в Gilman Organic Chemistry, II (1938). ⁵ В. А. Измаильский и А. М. Си-монов, ЖОХ, VII, 509 (1937); В. А. Измаильский и Е. А. Смирнов, ЖОХ, XVII, 530 (1937). ⁶ В. А. Измаильский, О теории цветности орг. соединений (доклад в совещании по проблемам анилокрасочной химии при Ак. Наук СССР, 14 X 1939). ⁷ А. Н. Козин, Цветность и строение нитропроизводных нафтадина (1939). ⁸ Б. П. Орелкин, Новые идеи в химии, № 10, 81 (1924). ⁹ В. А. Измаильский, ДАН, XXIII, № 7 (1939); Ch. Zbl., II, 4425 (1939). ¹⁰ C. Ingold, Chem. Rev., 15, 225 (1934). ¹¹ C. Lifschitz, Rec. trav. ch. de Pays-Bas, (4) 5, № 4, 18 (1924). ¹² В. А. Измаильский и В. И. Став-ровская, ЖОХ, IX, 647, 1008 (1939). ¹³ В. Измаильский, ДАН, XXVI, № 9, 909, 915 (1940). ¹⁴ В. Измаильский, Изв. Ак. Наук СССР, Отд. техн. наук, № 5, 100 (1938).

* Непосредственные влияния в молекуле, как показывают наши исследования в области явлений цветности, в соединениях, содержащих отдельные аукозоноидные системы (⁶, ¹³), могут иметь значительно большее влияние на свойства молекулы, чем до сих пор обычно принималось.