Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 4

ХИМИЯ

В. Н. УФИМЦЕВ и М. М. МАЛАФЕЕВА

ПОДВИЖНОСТЬ ГАЛОИДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 25 VI 1954)

У галоидопроизводных бензола связь галоида с ядром очень прочна, и обычно их галоид вступает в реакции обмена на другие заместители (амино-, окси-, меркапто- и аналогичные группы) лишь при высоких температурах и в присутствии катализаторов, главным образом меди и ее соединений. Наличие в орто- и пара-положениях к галоиду в бензольном ядре отрицательных заместителей (в особенности нитрогруппы) активирует галоид и делает его способным к реакциям обмена в сравнительно мягких условиях.

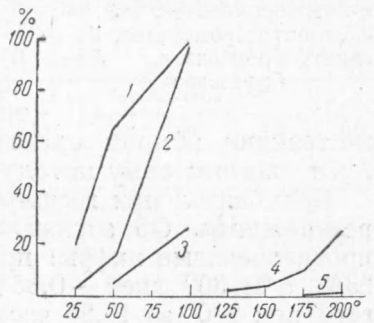


Рис. 1. Процент превращения при нагревании с пиперидином в течение 1 часа: *1* — *о*-нитробромбензол, *2* — *п*-нитробромбензол, *3* — 3,5-динитробромбензол, *4* — *м*-нитробромбензол, *5* — бромбензол

Литературные данные о влиянии *м*-стоящей нитрогруппы несколько противоречивы. Большинство исследователей считает, что *м*-стоящая нитрогруппа не активирует галоида. Например, Н. Н. Ворожцов младш. получил *м*-нитроанилин из *м*-нитрохлорбензола в присутствии хлорной меди в условиях, близких к условиям превращения хлорбензола в анилин, и установил при этом, что *м*-нитрогруппа не увеличивает подвижности хлора ([1], стр. 387). С другой стороны, Каррер указывает, что при некоторых реакциях подвижность галоида увеличивается также и *м*-стоящей нитрогруппой; например, при взаимодействии *о*-, *м*- и *п*-нитрохлорбензолов с сульфитами щелочных металлов скорость взаимодействия приблизительно одинакова для всех трех изомеров и больше всего для *м*-соединения ([2]). Это утверждение Каррера основывается на работе Спрунга ([3]), оказавшейся ошибочной: ни один из изомерных нитрохлорбензолов в описанных условиях в реакцию с сульфитом не вступает ([2], стр. 423).

Существенное значение в развитии реакций обмена ароматически-связанного галоида имело открытие каталитического действия меди и ее соединений ([4]). Применение медных катализаторов позволило значительно снизить температуру и ускорить течение ряда реакций обмена галоида. Для незамещенных ароматических галоидопроизводных некоторые из этих реакций вообще не могут быть практически проведены без применения катализаторов. Однако в тех случаях, когда галоид активируется нитрогруппой, стоящей в орто- или пара-положении, содержащие медь катализаторы не находят технического применения, так как ускорение реакции, получаемое при небольших количествах катализатора, незначительно ([5]).

В своей работе мы попытались более полно охарактеризовать влияние нитрогруппы на активность брома в бензольном ядре. В качестве объектов исследования были выбраны и синтезированы по описанным в литературе методам бромбензол, три изомерных нитробромбензола, а также 2,4-, 2,6- и 3,5-динитробромбензолы. Остальные изомерные динитробромбензолы (2,3-, 2,5- и 3,4-динитробромбензолы) не являлись подходящими для исследования, так как, вследствие взаимного орто- и пара-расположения их нитрогрупп, одна из нитрогрупп оказывается более реакционной, чем галоид (6).

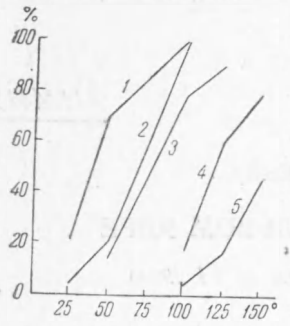


Рис. 2. Процент превращения при нагревании с пиперидином и медным купоросом в течение 1 часа: *1* — *о*-нитробромбензол, *2* — *п*-нитробромбензол, *3* — 3,5-динитробромбензол, *4* — *м*-нитробромбензол, *5* — бромбензол

Определение активности брома велось с небольшими изменениями по разработанной нами ранее методике (7), путем нагревания в течение 1 часа навески около 0,1 г испытуемого вещества с 1 мл пиперидина в запаянной трубке, помещенной в водяную или масляную баню термостата при заданных температурах (от 25 до 200°). Содержимое трубки при этом подвергалось перемешиванию путем вращения в плоскости, проходящей через ось трубки. По окончании реакции трубка вскрывалась и содержимое ее, после экстракции эфиром органической части, анализировалось в форме AgBr по весовому методу.

Бромбензол при взаимодействии с пиперидином является наименее реакционным. Об активности его галоида Б. В. Тронов дает сильно противоречивые цифры: при 18° за 40 час. реагирует 20%, за 53 часа — 23%, а за 300 дней — 0,35% (8); по данным Б. В. Тронова и Е. А. Крюгера при 200° за 13,85 часа реагирует 9,73% и за 42,5 часа — 28,76% (9). Реакция идет легко лишь при более высоких температурах, и нагревание бромбензола с пиперидином в течение 24 час. при 250—260° является препаративным методом получения N-фенилпиперидина (10). По нашим данным, при 150° реакция с пиперидином не идет, а при 200° за 1 час реагирует лишь около 0,5% (см. рис. 1).

Вступление нитрогруппы в *м*-положение увеличивает активность брома примерно в 60 раз, но и при этом галоид *м*-нитробромбензола остается мало реакционным. Вступление двух нитрогрупп в оба *м*-положения уже значительно увеличивает активность галоида; 3,5-динитробромбензол по активности своего галоида приближается к *п*-нитробромбензолу и при 100° в течение 1 часа реагирует с пиперидином на 26,6%. Необходимо отметить, что взаимодействие 3,5-динитробром-

Таблица 1

	Т. пл. в °С		Температура в °С						
	найдено	по лит. данным	25	50	100	125	150	175	200
			% превращения						
Бромбензол (т. кип.) . .	155 —156	156,15	—	—	—	—	0,0	0,15	0,43
3-Нитробромбензол . . .	54,2— 54,7	55,5	—	—	—	1,7	3,5	9,0	25,4
3,5-Динитробромбензол .	75,7— 76,2	77	—	4,2	26,6	—	—	—	—
4-Нитробромбензол . . .	125,9—126,4	127	2,7	14,4	95,9	—	—	—	—
2-Нитробромбензол . . .	42,1— 42,6	43—44	18,8	64,7	98,4	—	—	—	—

бензола с пиперидином в отсутствие катализатора сопровождается побочными реакциями (заметное образование смол). *о-* и *п*-нитробромбензолы являются соединениями с активным галоидом; при этом орто-изомер примерно в 5 раз активнее пара-изомера.

2,4- и 2,6-динитробромбензолы столь легко реагируют с пиперидином уже при температуре 25°, что применение к ним нашей методики

Таблица 2

	Т. пл. в °С		Температура в °С		
	найдено	по лит. данным	50	75	100
			% превращения		
2,4-Динитробромбензол .	70,7— 71,5	72	0,0	6,4	26,3
2,6-Динитробромбензол .	103,9—104,4	107	5,6	12,0	59,2

оказалось затруднительным; почти столь же быстро они реагируют с анилином. Для сопоставления их активностей пришлось заменить пиперидин на малоактивный и лишь в слабой степени обладающий основным характером *о*-броманилин (т. пл. 31,5—32,0°); при этом опять оказалось, что орто-орто-изомер активнее орто-пара-изомера.

Таблица 3

	Температура в °С				
	25	50	100	125	150
	% превращения				
Бромбензол .	—	—	3,3	16,2	45,5
3-Нитробромбензол . . .	—	—	16,0	59,2	79,0
3,5-Динитробромбензол	—	12,4	78,4	90,5	—
4-Нитробромбензол . . .	3,2	20,3	100,0	—	—
2-Нитробромбензол . . .	19,8	70,1	100,0	—	—

Аналогичные опыты были поставлены с добавлением в запаянную трубку по 0,1 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (см. рис. 2). При этом оказалось, что добавление медного купороса в качестве катализатора сильнее всего сказывается у производных бромбензола с малоактивным галоидом. У орто- и пара-изомеров скорость некаталитической реакции и без добавки катализатора достаточно высока; прибавление катализатора лишь сравнительно незначительно увеличивает скорость реакции. Так же как и в отсутствие катализатора, вступление одной нитрогруппы или в особенности двух нитрогрупп в *м*-положения значительно активирует галоид. Каталитическая реакция 3,5-динитробромбензола с пиперидином (в присутствии солей меди) идет значительно глаже некаталитической и в гораздо меньшей степени сопровождается побочными реакциями.

Таблица 4

	% превращения (1 час при 125° в присутствии катализатора)	
	основн. соединение	его *м*-нитропроизводное
Бромбензол . . .	16,2	59,2
1-Бромнафталин .	10,3	53,8
2-Бромнафтадин .	21,7	84,0

Таким образом, во всех изученных нами случаях введение одной или нескольких нитрогрупп в бензольное ядро увеличивает активность заместителя брома при взаимодействии с пиперидином. По степени своего влияния на активность галоида в зависимости от положения в бензольном ядре нитрогруппы могут быть расположены в ряд:

орто > пара > мета.

Влияние двух нитрогрупп значительно больше, чем одной. Эти зависимости сохраняются как при некаталитической, так и при каталитической (в присутствии соединений меди) реакциях обмена галоида у нитропроизводных бензола.

При сравнении с активностью брома в нафталиновом ядре ([7]) оказывается, что бромбензол и *м*-нитробромбензол занимают среднее положение между 1- и 2-бромнафталинами и их *м*-нитропроизводными (см. табл. 4).

Таблица 5

	Температура в °С	
	25	50
	% превращения (1 час в отсутствие катализатора)	
о-Нитробромбензол	18,8	64,7
2-Нитро-1-бромнафталин .	98,3	99,9
1-Нитро-2-бромнафталин .	35,4	93,5
3-Нитро-2-бромнафталин .	—	1,5
п-Нитробромбензол	2,7	14,4
4-Нитро-1-бромнафталин .	80,0	97,8

о- и *п*-нитрозамещенные бензола значительно менее активны, чем аналогично построенные производные нафталина, за исключением 3-нитро-2-бромнафталина (см. табл. 5).

Научно-исследовательский институт
органических полупродуктов и красителей
им. К. Е. Ворошилова

Поступило
25 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, М., 1950. [2] П. Каррер, Курс органической химии, М., 1938, стр. 445. [3] M. M. Sprung, J. Am. Chem. Soc., **52**, 1650 (1930); Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, **9**, 1047 (1939). [4] Герм. пат. 142507; F. Ullmann, Ber., **36**, 2382 (1903). [5] Н. Н. Ворожцов мл., В. А. Кобелев, ЖОХ, **8**, 1330 (1938); **9**, 1043 (1939). [6] A. F. Hollemann, J. ter Weel, Rec. trav. Chim., Pays-Bas, **35**, 48 (1915). [7] В. Н. Уфимцев, М. М. Маначкина, ДАН, **92**, 581 (1953). [8] Б. В. Тронов, ЖРФХО, **58**, 1289 (1926). [9] Б. В. Тронов, Е. А. Крюгер, ЖРФХО, **58**, 1276 (1926). [10] E. Lellmann, W. Geller, Ber., **21**, 2279 (1888).