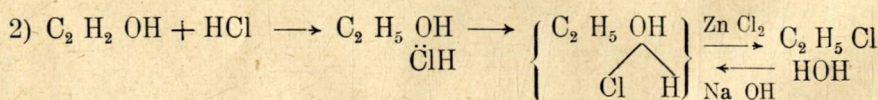
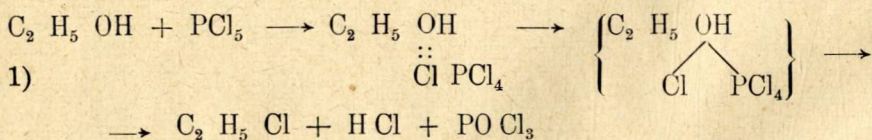


Д-р ЄВГЕН ВЕРТИПОРОХ.

Металі як каталізатори в органічній хемічній синтезі.

В більшості органічних хемічних перемін треба прийняти сполуку згл. додання до себе складників як перший ступінь реакції. Цю першу злуку частин назвав Kékule „великою молекулою“. Слідуюче перегруповання тої великої молекули дає кінцеві продукти реакції.

Новітні численні досліди виказали¹⁾, що перше додання (Addition) реагуючих груп улегшують тіла, котрі мають реактивні атомові групи, як Cl, O, S, N, C $\equiv$ C (Schlüsselatome). Опісля наступає стабілізація сполуки через перегруповання згл. виділення деяких складників з реакції. Як приміри возьму повстання етилевого хлориду з етилевого алькоголю і пятихлориду фосфору або хлороводня.



Відповідно до того, чи вислідні сполуки є тривкі тіла, чи ні, може цей перебіг (Vorgang) зупинитися на повстанню посереднього продукту додання. Н. пр. з нафталіни і пікринової кислоти в безводнім етері випадає червоний кристалічний осад, зложений з обох складників. В другім случаю може перебіг реакції йти далше аж до кінцевих продуктів, як вказує примір 1) з етилевим алькоголем і пятихлоридом фосфору. При тих ре-

акціях (подібно як при перемінах, що їх приспішують каталізатори) визначає спосіб зв'язання (злуки) поодиноких атомів напрям ходу хімічної реакції. Велике хімічне посвоячення фосфору до кисня улегшує повстання окисохлориду фосфору і утворення C_2H_5Cl і HCl . В другім примірі 2) при діланні газового хлороводня на алкоголь може тільки частинно повстати C_2H_5Cl , бо вода, що виступає в реакції, може його з поворотом розложити в первісні складники. Також вода вяже хлороводень

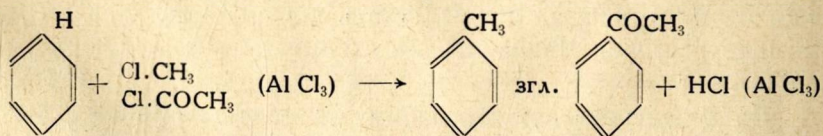
$\left(\begin{smallmatrix} \text{НОН} \\ \vdots \\ \text{СН} \end{smallmatrix} \right)$, який вже не ділає каталізуючо. Реакція може добігти до кінця, коли хімічно зв'яжемо воду, пр. при помочи безводного хлориду цинку.

Воно зовсім зрозуміле, що посередні продукти реакції дуже часто не даються виізолювати, бо вони представляють собою змінний і дуже нетривалий твір, що має вищу потенціальну енергію як продукти вислідні. На підставі тих прикмет можна сподіватися, що виказання такого „посереднього продукту“ дасться перевести не хімічною, але фізико-хімічною метою.

Переважає частина органічних хімічних реакцій відбувається в прияві металів або їх солей згл. кислоти т. є тіл, що складаються з наладованих частинок, йонів. Металі діють щойно по переході в якунебудь сіль. Це оправдує припущення, що початку кожньої органічної, хімічної реакції треба шукати в „зложеній молекулі“, яка проводить електричний струм т. зн. є частинно зйонізованим тілом.

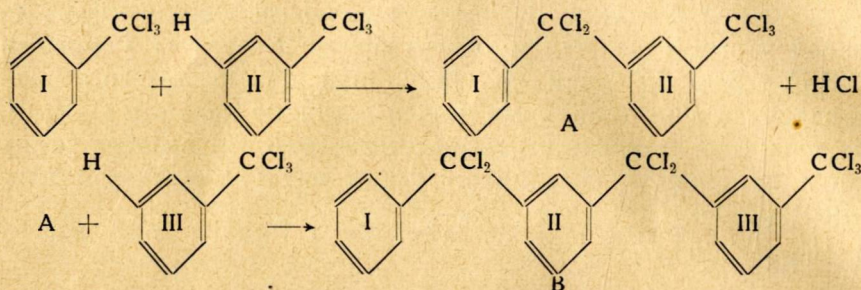
Першою реакцією, що я її розслідив докладно під тим оглядом, була реакція Friedel-Crafts'a, важна з оглядів наукових і технічних.

Її розуміємо як заступлення водня в ароматичнім вуглеводні алькилевою або кислотною решткою, що відбувається в присутності хлориду або бромиду алюмінія :



При баданю ділання Al Cl_3 на ω -трихлоротолюоль ($C_6H_5Cl_3$) завважав я²⁾ перший раз, що рівночасно з повстанням червоно-брунатного забарвлення течі і виділювання газового хлороводня зростає сильно питоме провідництво електричного стру-

му (2). При тому повстають нормальні продукти³⁾ реакції Friedel-Crafts'a як



A = мета-трихлорометильо - двофенильо - двохлорометан.

B = мета (мета-трихлорометильо - двохлоробензильо) - двофенильо - двохлорометан.

Як опісля показалося, джерелом провідництва електричного струму не був газовий хлороводень, розпущений в $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, тільки хлорид алюмінія давав по розпущенню в ω -трихлоротолуолі зйонізовану сполуку. Подібний зріст „ λ “ давав хлорид алюмінія з іншими тілами⁴⁾, що мають азот або кисень (н. пр. ацетонітриль і безводник фталевої кислоти) і реагують за Friedel-Crafts'ом.

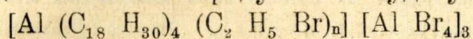
Для ліпшого прослідження цього явища вибрав я бромид алюмінія і етилевий бромид⁵⁾, бо AlBr_3 відзначається дуже доброю розпускальністю в етилевім бромиді. Дає він при тому розчин, що проводить добре електричний струм. AlBr_3 є псевдосілю і складається з частинок $(\text{AlBr}_3)_x$ де $x = 2$ або 4. Доданий розчинник лучиться з цими частинками (Solvation) і дає сольват псевдосоли.

$[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n][\text{AlBr}_6]$ або $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5\text{Br})_n][\text{AlBr}_4]_3$.

Як видно зі сталого молекулярного провідництва (λ/mol) в широкім засягу концентрації, сольвати, що при тому повстали, є тривкі (stabil). Цю будову розчинів бромиду альмінія в етилевім бромиді виказав я на підставі порушування йонів (Überführungsversuche). Числа „n“ т. є ступіня сольватації не вдалося мені означити.

По доданю бензолю до розчину бромиду алюмінія в етилевім бромиді зростає 100-кратно (λ) електричного струму, при чім виступає інтензивне червоно-брунатне забарвлення і виділення HBr . З розчину можна виділити крім етильованих бензолів кристалічний шестиетильобензол $[\text{C}_6(\text{C}_2\text{H}_5)_6]$. Він повстає виключно при ужиттю молекулярних частин бензолю і AlBr_3 .

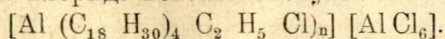
Коли замість бензолю додати до розчину Al Br_3 в бромиді етилевім шеститилюбензолю в відношенні 1 : 1 до Al Br_3 (молі), тоді виступає побіч червоно-брунатного забарвлення течі так само сильне провідництво електричного струму (λ). При тім повстає через вбудовання (Einlagerung) ароматичного вуглеводня в сольват псевдосоли, третичний (ternär) продукт о своїх властивостях соли. На підставі дослідів над порушуванням йонів ствердив я, що цей зложений продукт має будову:



$\text{C}_{18} \text{H}_{30}$ = шеститилюбензол.

Розчини правдивих солей н. пр. три-п-амілю-етилу-амінового бромиду в етилевім бромиді дають таке саме провідництво електричного струму.

При реакції Friedel-Crafts'a уживаємо звичайно хлориду алюмінія і алькилевих згл. кислотних хлоридів, тому перевів я численні досліди з Al Cl_3 в розчинах хлоридів: етилевого, пропилового, ізопропилового, ацетилового і бензоилового⁶). По доданню бензолю або відповідних алькилю- чи ацилю-бензолів до розчинів хлориду алюмінія в вище вчислених органічних хлоридах, виступає інтензивне червоно-брунатне забарвлення розчинів і твориться третичний продукт. Через порушення йонів виказав я, що в розчині хлориду алюмінія в етилевім хлориді повстає сполука:



Коли уживмо вищих хлоридів пр. пропилового, повстають в розчині — вже при малій концентрації Al Cl_3 — різні побічні реакції. Через відщиплення HCl творяться ненасичені алькилени, що полімеризуються в скомпліковані вищі ненасичені вуглеводні. Первісне мале провідництво електричного струму (λ) зростає незвичайно швидко через вбудовання ненасиченого вуглеводня в сольват псевдосоли і утворення третичної сполуки. Подібно як ненасичені вуглеводні, ділає кисень карбонілової групи ($\text{C}=\text{O}$) в розчинах Al Cl_3 в хлориді ацетиловім чи бензоиловім. Високе молекулярне провідництво зменшується зі зростом концентрації Al Cl_3 і показує, що розчини мають прикмети нормального електроліта.

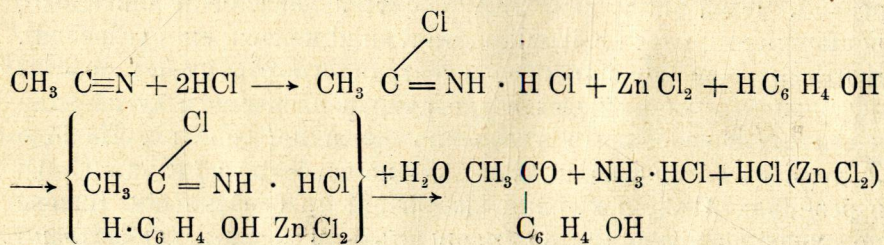
Вкінці розслідив я також ділання хлоридів інших металів як Fe Cl_3 , Zn Cl_2 ⁷), яких деколи уживаємо в реакції Friedel-Crafts'a, а частіше при інших хемічних перемінах.

Хлорид заліза (Fe Cl_3) розпускається дуже мало в алькилевих хлоридах (0,2—0,5%). Al Cl_3 має около 20 разів ліпшу розпу-

скальність. З тої причини повстає по доданню бензолу третичний продукт в дуже малій концентрації. Реакція Friedel-Crafts'a йде лише в однороднім (homogen) середовищі, тому й видайности алькильбензолів є при FeCl_3 около 20 разів менші як при хлориді алюмінія. При тім діє ще хлорид заліза некорисно на реакцію за Friedel-Crafts'ом, бо він може окислювати, може облегчити виділювання HCl і полімеризувати повсталі ненасичені вуглеводні. В кислотних хлоридах як ацетилевім і бензоилевім розпускається FeCl_3 зовсім добре 14,2 згл. 14,7% і через те видайности кетонів є зовсім добрі.

Будови третичного продукту, зложеного з хлориду заліза, шестилетильбензолу і етилевого бромиду ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) не можна було розслідити, бо ті розчини майже моментально (1—2 секунд) розкладаються [коли додамо $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ до розчину FeCl_3 в етилевім бромиді] і виділяють кристалічні тіла, що переходять скоро в олій.

Безводного хлориду цинку (ZnCl_2) уживаємо часто при реакціях, при яких треба відщипити або забрати воду. При синтезі кетонів з нітрилів кислот і фенолів згл. їх етерів діє ZnCl_2 каталізуючо на реакцію, щойно по впровадженню газового хлороводня. При впровадженню газового сухого хлороводня до ацетонітрилю виступає провідництво електричного струму; воно по доданю ZnCl_2 значно зростає. По доданню фенолу наступає вбудовання цього в сполуку хлориду цинку, ацетонітрилю і HCl , що є передумовою вислідної реакції. По розложенню цієї третичної сполуки водою можна виізолювати кетон.

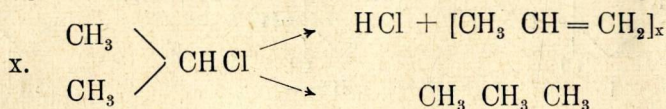


Хлорид берилу (BeCl_2)⁸ реагує з ω -трихлоротолуолом і дає ті самі продукти як хлорид алюмінія.

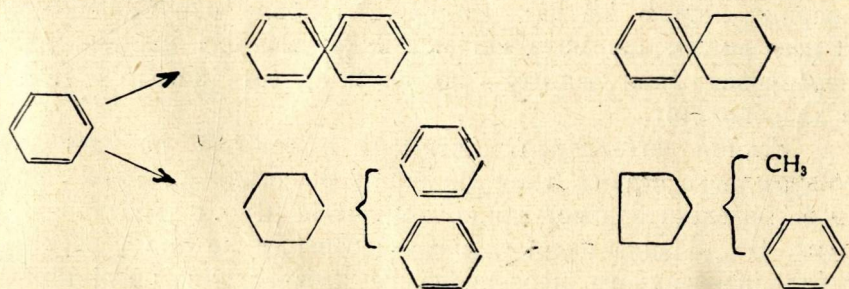
Висліди тих дослідів виказують наглядно, що реакція межі ароматичним вуглеводнем (бензол), алькилевим згл. кислотним хлоридом і хлоридом алюмінія відбувається в третичнім комплексі, що є зйонізований і проводить електричний струм. При тому настає ослаблення вязань межі вуглем а воднем вугле-

водня (H—C) і хлором а вуглем в органічному хлориді (Cl—C). Крім цього хлорид алюмінія активує атоми H і Cl так сильно, що вони виділяються як HCl, а рештки лучаться зі собою. По розложенню третичного продукту водою можна виізолювати повсталі стабільні алькильо — згл. ацильо-бензолі.

Крім нормальної реакції за Friedel-Crafts-ом, що відбувається в однороднім розчині, можуть при великій концентрації $AlCl_3$ згл. $AlBr_3$ відбуватися й інші побічні реакції. Головно діється це тоді, коли $AlCl_3$ згл. $AlBr_3$ знаходяться при реакції як оліяста верства на дні начиння. На тій граничній верстві виступають відщиплювання водня, гидровання і редукційні ділання. Н. пр. з ізопропиленого хлориду повстає побіч зполімеризованих ненасичених вуглеводнів також пропан.

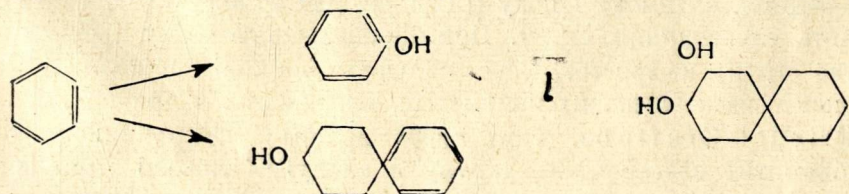


Бензол⁹⁾ реагує теж по довшім часі з хлоридом згл. бромидом алюмінія — без доступу вогкості — і дає при тім дуже різнородну мішанину різних сполук. Повстають при тім: двофениль, фенильоциклогексан, двофенильоциклогексани (го

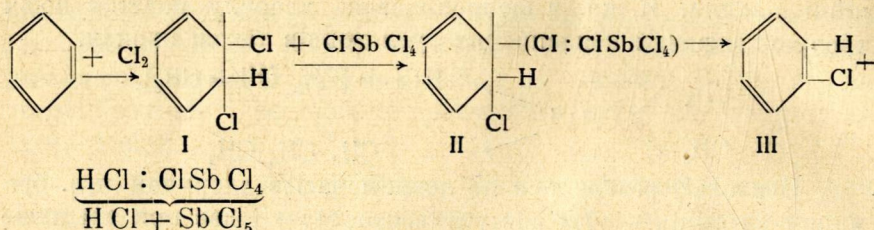


ловно орто-, побіч пара-) і фенильо-метильоциклопентани (головно орто-, побіч пара-).

При тім активує $AlCl_3$ згл. $AlBr_3$ кисень воздуха, так що повстають похідні бензолу та кисня, як феноль, окси- і двооксициклогексани (переважно орто-)



Друге важне примінення мають хлориди металів при хлоруванні ароматичних вуглеводнів, головню коли йде о заступлення водня в бензолевім ядрі. Ділання хлоридів металів¹⁰⁾ можна пояснити в цей спосіб, що насамперід молекула хлору додається до подвійного вязання бензолю (I). Опісля лучиться каталізатор з повсталою похідною двогидробензолю при помочі побічної валенції хлору (II), повстає похідна зложеної кислоти металдохлороводневої як H Sb Cl_6 , H Fe Cl_4 і т. д. Вкінці настає стабілізація через відщиплення цієї зложеної кислоти, що розпадається в хлороводень і каталізатор з поворотом і остає хлоробензол (III).



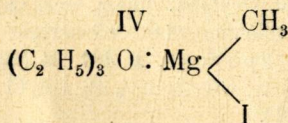
Хлоробензол не дає комплексів з хлоридом металю, тому повстають з ароматичного вуглеводня і хлору — при ужитті хлориду металю як каталізатора — головню одноклоропохідні. З цього видно, що мала скількість каталізатора вистарчає для перепроводження великої скількості ароматичного вуглеводня в хлоропохідну.

Розчин п'ятихлориду антимону в бензолі не проводить електричного струму, тому ужив я як розчинника самого Sb Cl_5 , щоби розслідувати повставання комплексів (II) т. є третичної сполуки. По доданню малої скількості бензолу до Sb Cl_5 виступає серед інтензивного червоно-бурого забарвлення провідництво електричного струму. По розложенню мішанини кислотою виізолював я хлоробензол. П'ятихлорид антимону вже сам ділає, бо він може розкладатися на хлор і трихлорид антимону. Для ліпшого розслідування цієї реакції ужив я як розчинника хлориду бензоилевого, бо він розпускає дуже легко хлориди заліза, алюмінія, антимону і йоду (I Cl_3), та дає комплекси, що проводять електричний струм. При впровадженню хлору провідництво струму не зростає. Через порушування йонів не вдалося тут виізолювати зложених комплексів, які виказав я при реакції за Friedel-Crafts-ом. Тому треба прийняти, що причиною провідництва електричного струму є сполуки, зложені з металдохлороводних кислот пр. H Sb Cl_6 і ароматичного вуглеводня.

В тім комплексі наступає ослаблення вязання межи Н і С в вуглеводні і Cl—Cl в хлорі. Через виділення (Н Cl) решти лу- чаться і дають ароматичний хлоровуглеводень.

При інших органічних реакціях виступають подібні явища.

Розчини Grinard'a пр, $\text{CH}_3 \text{Mg I}$ в абсолютнім етері про- водять електричний струм¹¹⁾, що дається вияснити повстанням оксонійової соли (Oxonium-Salz) (комплекс).



Органічні естри з алькоголів і слабих органічних кислот цовстають під каталізуючим впливом сильних кислот як Н Cl, $\text{H}_2 \text{SO}_4$ і в обох случаях ствердив я добре провідництво елек- тричного струму. Близчі досліди виказали, що так само захо- вуються усі органічні сполуки з киснем¹²⁾ (етери, алькоголі, естри, альдегиди, кетони) по впровадженню до них безводного газового хлороводня. Всі ті сполуки мають імовірно будову оксонієвих солей.

Також інші перегруповання (Umlagerung)¹³⁾, що відбува- ються під впливом кислоти (Н·йон) можна найліпше вияснити як перегруповання в спільнім катйоні, де наступає зрушення (Lockerung) вязань межи поодинокими атомами. Сюди належить пр. перехід фенільогидроксильаміну в пара-амінофеноль, діацо- аміно-сполук в азо-сполуки (діацо-аміло-бензоль $\rightarrow$ азо-аміно- бензоль), перехід оксиму кетону в підставлений квасовий амід (реакція Beckmann'a). Правдоподібно відграють важну ролю частинки, що проводять електричний струм (йони), в синтезі естру ацето-оцтової кислоти (з естру етильо-оцтового і мет. На в прияві слідів етилевого алькоголю) і в синтезі кислоти цина- монової з бензальдегиду, безводного оцтану соду і безводника оцтової кислоти (реакція Perkin'a).

Загально можу сказати, що більшість органічних хемічних реакцій залежна від повстання комплексу, що проводить електричний струм. Цей комплекс має виразні бігунові прикмети (polar)¹⁴⁾. Реакція відбувається в зложенім комплексі.

ЛІТЕРАТУРА.

- ¹⁾ A. Wohl. Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. (B) **64**, 1381 (1931).
P. Walden. Elektrochemie nicht wässriger Lösungen **1924**, ст. 205.
- ²⁾ A. Wohl i E. Wertyporoch. **A. 481**, 34 (1920), **B. 64**, 1360 (1931).
- ³⁾ Подібно реагують $C_2H_5CHCl_2$ i $C_6H_5CH_2Cl$ пор. E. Wertyporoch i A. Farnik **A. 491** 265 (1931).
- ⁴⁾ Порівняй G. Kränzlein Aluminiumchlorid in der organischen Chemie, Verlag Chemie, Berlin **1932**, де зібраний дуже добре цілий матеріал про синтезу Friedel-Crafts'a.
- ⁵⁾ E. Wertyporoch. **B. 64**, 1369 (1931).
- ⁶⁾ E. Wertyporoch i T. Firla. Z. phys. Chem. (A) **162**, 398 (1932).
A. 500, 287 (1933).
- ⁷⁾ E. Wertyporoch. **B. 66**, 1232 (1933), E. Wertyporoch i I. Kowalski. Z. phys. Chem. (A) **166**, 205 (1933).
- ⁸⁾ A. Wohl i E. Wertyporoch, **A. 481**, 34 (1930).
- ⁹⁾ A. Wohl i E. Wertyporoch. **B. 66**, 1306 (1933).
- ¹⁰⁾ E. Wertyporoch. **B. 66**, 733 (1933), B. Wohl. **B. 64**, 1381 (1931).
- ¹¹⁾ Власні неопубліковані дослідн; пор. F. G. Fischer i Otto Stoffers. **A. 500**, 260 (1933).
- ¹²⁾ Власні неопубліковані дослідн; пор. P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen, 1924, II. часть, ст. 306. Поміри в плиннім HCl.
- ¹³⁾ Пор. A. Wohl i E. Wertyporoch. **B. 64**, 1369 (1931).
- ¹⁴⁾ Пор. A. Meerwein. **A. 444**, 221 (1925), **476**, 113 (1929), **484**, 1 (1930)

