

А. П. ТЕРЕНТЬЕВ и Н. Б. КУПЛЕТСКАЯ

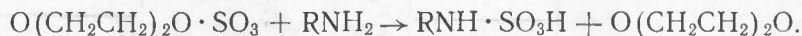
**ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСАНСУЛЬФОТРИОКСИДА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО АТОМА ВОДОРОДА
В СПИРТАХ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНАХ**

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 IV 1953)

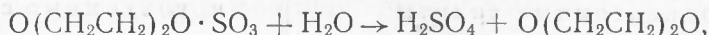
При действии серного ангидрида на диоксан образуется продукт присоединения диоксансульфотриоксид $O(CH_2CH_2)_2O \cdot SO_3$, который является мягким сульфирующим агентом. При реакции со спиртами происходит количественное образование кислых эфиров ⁽¹⁾:



Первичные и вторичные амины с диоксансульфотриоксидом дают производные сульфаминовой кислоты ⁽²⁾:



При действии воды диоксансульфотриоксид тотчас же дает серную кислоту:



которую легко оттитровать щелочью или содой с обычными индикаторами, так как присутствие диоксана не мешает.

Как легко видеть, при взаимодействии со спиртами теряется один эквивалент кислоты. Это дало нам возможность разработать практический метод быстрого определения числа гидроксильных групп (и, частично, аминных групп в ароматических аминах) в органических соединениях.

Методика определения

Раствор диоксансульфотриоксида. Продажный диоксан сушится над хлористым кальцием и перегоняется. В диоксане растворяют серный ангидрид, пропуская сухой воздух через 60% олеум и далее через склянку с диоксаном. Практика показала, что необходимо пользоваться довольно крепкими (1,5—2*N*) растворами серного ангидрида; это позволяет к тому же обходиться малыми количествами диоксана.

Отмеривание диоксанового раствора мы производили при помощи небольшой (около 1,5 мл) пипетки с двумя метками, изготовленной из барометрического стекла ⁽³⁾.

Определение титра. В коническую колбочку на 50 мл отмеривают раствор диоксансульфотриоксида, прибавляют около 10 мл воды, 2 капли индикатора и титруют 0,1 *N* раствором соды. В качестве индикатора можно пользоваться 0,1% водными растворами конго красного, метилоранжа или 0,1% раствором бромфенолового синего в диоксане.

Проведение определения. Навеска спирта берется обычным способом в сухую коническую колбочку на 50 мл; прибавляют отмеренный объем раствора диоксансульфотриоксида и оставляют на 2—3 мин. Навески твердых веществ оставляют стоять до полного растворения. Прибавляют около 10 мл воды, вносят индикатор и тотчас же быстро титруют раствором соды до изменения окраски индикатора. В присутствии воды кислые эфиры довольно легко гидролизуются, что и вызывает необходимость быстрого проведения операций титрования.

Навеска оксисоединения берется с таким расчетом, чтобы на 1 эквивалент гидроксила приходилось 3—4 эквивалента серного ангидрида. Навеска летучих веществ берется прямо в отмеренный объем раствора серного ангидрида.

Расчет производится по формулам

$$\%N_{\text{акт}} = \frac{(a - b) N}{10 s},$$

$$\text{число атомов Н в мол.} = \frac{M \cdot \%N_{\text{акт}}}{100},$$

где a — число миллилитров раствора соды, пошедшей на титрование в слепом опыте; b — число миллилитров раствора соды, пошедшей на титрование после реакции с навеской; N — нормальность соды; s — навеска исследуемого вещества в г; M — молекулярный вес вещества.

Таблица 1

Результаты определения

	%N _{акт}		Число N _{акт} в мол.		%N _{акт}		Число N _{акт} в мол.
	теор.	найд.			теор.	найд.	
Одноатомные спирты				Многоатомные спирты			
1. Этанол	2,17	2,29	1,05	1. Бутандиол-1,3	2,22	2,26	2,03
2. Бутанол-1	1,35	1,33	0,98	2. Бутандиол-1,4	2,22	2,21	1,99
3. 2-метилпропанол-3	1,35	1,31	0,97	3. Бутидиол-1,4	2,32	2,26	1,94
4. Нонанол-1	0,69	0,70	1,01	4. Пинакон	1,69	1,72	2,02
5. Аллиловый спирт	1,72	1,76	1,02	5. Пентаэритрит	2,94	2,95	4,01
6. 1,1,1-трихлорпропанол-2	0,61	0,58	0,95	6. Маннит	3,29	3,26	5,95
7. Бензиловый спирт	0,93	0,92	0,99	Ароматические амины			
8. Фенилпропиловый спирт	0,73	0,73	1,00	1. Анилин	1,07	1,11	1,03
9. Пропанол-2	1,67	1,65	0,99	2. <i>o</i> -толуидин	0,93	0,92	0,99
10. Октанол-2	0,77	0,76	0,99	3. <i>p</i> -анизидин	0,81	0,84	1,03
11. Циклогексанол	1,00	0,98	0,98	4. Метиланилин	0,93	0,91	0,97
12. Ментол	0,64	0,67	1,04	5. Бензидин	1,09	1,08	1,99
13. 2-метилбутанол-2	1,13	1,13	1,00	6. α -нафтиламин	0,699	0,72	1,02
14. 2-метилпентен-4-ол-2	1,00	1,02	1,02	7. Сульфаниламид (стрептоцид)	0,58	0,57	0,98
15. 2-метилгексанол-2	0,86	0,86	1,00				
16. $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_5\text{H}_{11}$	0,63	0,63	1,00				

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, вполне удовлетворительные результаты получены не только для обычных первичных и вторичных спиртов, но и для третичных. Это существенно отметить, так как обычные методы ацетилирования и фталирования, как правило, не позволяют определять третичные спирты. При определении таких полиоксисоединений, как пентаэритрит или маннит, приходится анализируемые образцы тонко измельчать и выдерживать под действием реактива до полного растворения примерно около 2 часов.

Отмечены случаи, когда метод не дал удовлетворительных результатов. Это относится к вторичным и третичным ароматическим спиртам и фенолам, кислые серные эфиры которых, видимо, очень легко гидролизуются. Так, трифенилкарбинол почти полностью «не титруется»; метилбензилкарбинол, метилфенилкарбинол, дибензилэтилкарбинол, фенол и гидрохинон титруются лишь на 60—80%.

Проверка на ряде примеров показала, что в условиях определения обычные сложные эфиры одноосновных и двухосновных кислот и нитрилы не меняют титра диоксансульфотриоксида. Это показано на примерах уксусноэтилового эфира, метилметакрилата, диметилфумарата, нитрила акриловой кислоты и бензилцианида.

В ацетоуксусном эфире определяется один активный атом водорода.

Как указано во введении, первичные и вторичные амины дают производные сульфаминовой кислоты и могут быть определены этим сульфатным методом. Очевидно, определять таким образом сильные основания (жирные амины) не имеет смысла, так как их можно определить обычным титрованием кислотой. К слабым же, ароматическим аминам этот метод может быть применен.

Как показывают данные табл. 1, для большинства аминов получены удовлетворительные результаты. С дифениламино и β -нафтиламино получают завышенные результаты, так как наряду с вступлением сульфогруппы к азоту идет сульфирование и в ядро, несмотря на то, что реакция проводится в эфирном растворе при охлаждении. Очевидно, вследствие легкого гидролиза образующихся сульфамовых кислот невозможно определить амины с сильными отрицательными заместителями (нитроанилины).

В условиях определения не титруются амидные группы: ацетамид, ацетанилид и амидная группа в сульфаниламиде.

Лаборатория органической химии им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, 1, М., 1950, стр. 11.
- ² Реакции и методы исследования органических соединений, 2, 1952, стр. 252.
- ³ А. Е. Арбузов, Руководство по самостоятельному изучению стеклодувного искусства, 1933, стр. 50.