Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. БЕРЕЗИН

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО КИНЕТИКЕ АЦИЛИРОВАНИЯ СПИРТОВ 3,5-ДИНИТРОБЕНЗОИЛХЛОРИДОМ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 VII 1954)

Многие методы количественного определения спиртов основаны на образовании сложных эфиров. Определение при этом удобнее всего вести, проводя титрование щелочью ацилирующего раствора до и после реакции со спиртом. Убыль кислотности эквивалентна количеству вступившего в реакцию спирта. Если в качестве ацилирующих агентов применяются хлорангидриды или ангидриды кислот, то перед титрованием их избыток должен быть разрушен прибавлением воды. Все эти методы, как правило, требуют нагревания, что, во-первых, отнимает много времени и, во-вторых, вызывает зачастую распад присутствующих в анализируемой смеси лабильных веществ (например, органических гидроперекисей), а это обычно ведет к искажению конечного результата. Описанный недавно метод ацилирования на холоду уксусным ангидридом ([1]), обладая рядом положительных сторон, не позволяет, однако, определять вторичные спирты.

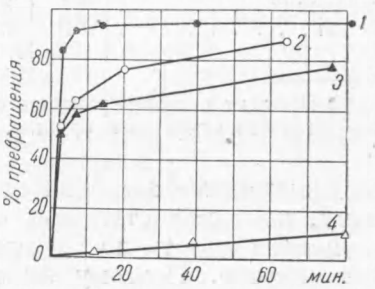


Рис. 1. Кинетика ацилирования циклогексанола, $T = 20°$. Концентрации спирта и хлорида всюду равны 0,225 *М*. *1* — 3,5-динитробензоилхлорид, пиридина 17%; *2* — то же, пиридина 3,2%; *3* — паранитробензоилхлорид, пиридина 17%; *4* — 3,5-динитробензоилхлорид без пиридина

С целью выяснения возможностей создания удовлетворительной с изложенной точки зрения методики была исследована кинетика реакции ацилирования некоторых спиртов различными ацилирующими средствами.

Было установлено, что хлористый ацетил и 3-нитрофталевый ангидрид реагируют в присутствии пиридина со спиртами при комнатной температуре, однако скорости этих реакций невелики. Хлористый бензоил в пиридине реагирует достаточно быстро, но в процессе реакции образуется некоторое количество бензойного ангидрида, который чрезвычайно медленно разлагается водой, прибавляемой перед титрованием, так что не удается достигнуть воспроизводимых результатов.

Наиболее активными ацилирующими средствами оказались паранитро- и 3,5-динитробензоилхлориды в присутствии небольшого количества пиридина. Оба эти хлорида, взятые в концентрациях 0,29 и 0,27 *М* в диоксане при $1^1/_2$-кратном избытке над спиртом и в присутствии 20% (по объему) химически чистого пиридина, количественно ацилируют циклогексанол при 20° в течение 5—10 мин.

Для выяснения относительной реакционноспособности этих хлоридов и влияния на скорость реакции концентрации пиридина был проведен ряд опытов, результаты которых изображены на рис. 1.

Пиридин оказывает большое влияние на скорость реакции. При его концентрации в 16,7 объемн. % реакция идет с удовлетворительной скоростью, хотя конец ее несколько затянут. Применение небольшого избытка хлорида (15—20%) обычно быстро доводит ее до конца.

Все последующие опыты были проведены с 3,5-динитробензоилхлоридом, так как скорость реакции с ним значительно выше, чем с паранитробензоилхлоридом. Результаты опытов при температуре 20° приведены в табл. 1.

Таблица 1

Спирт	Время в минутах						Избыток хлорангидрида в %	Начальн. конц. хлорангидрида в мол/л
	10	20	40	60	90	120		
	Прореагировало спирта в %							
н-Бутиловый	92	100	100	—	—	100	21	0,13
н-Децило вый	95	99,0	100	—	100,8	—	15	0,25
н-Октанол-2	—	95,5	97	—	—	99	23	0,25
Изопропиловый	94,5	97,4	—	99	—	99	20	0,25
Глицерин*	83	87	88	—	90	—	10	0,25
Фенол	101	103,5	—	103,5	103,5	—	100	0,25

* Процент прореагировавшего глицерина рассчитан в предположении, что ацилируются все спиртовые группы.

Завышенные значения при ацилировании фенола получены, повидимому, из-за недостаточной чистоты препарата. Скорость ацилирования глицерина вплоть до 83% превращения столь же высока, как и у других спиртов. Поэтому заниженный результат нельзя объяснить тем, что средняя гидроксильная группа ацилируется медленнее, чем крайние.

Во всех случаях скорость реакции ацилирования не подчиняется определенному порядку. Если же реагенты взяты в эквивалентных количествах, то под конец наблюдается довольно резкое замедление, природа которого не была исследована.

Рассмотренный материал позволяет сделать вывод о возможности применения 3,5-динитробензоилхлорида для количественного определения первичных и вторичных спиртов и одноатомных фенолов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
3 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Алексеева, Журн. аналит. хим., 8, 61 (1953).