

лялся водой (бидестиллат) до метки и выдерживался в термостате при 20°C до установления постоянного объема. Приготовленный таким образом раствор переносился в колбу, снабженную обратным холодильником и нагревался при 99°C. Через каждый час из предварительно охлажденной реакционной колбы отбиралась проба. 10 мл этой пробы помещались в сосуд для определения электропроводности, находящийся в термостате с температурой 20°C. Через 10 мин. измерялось сопротивление раствора, и рассчитывалась удельная электропроводность. Пользуясь калибровочным графиком, строилась кривая гидролиза в координатах время — степень гидролиза.

Реакция гидролиза в спирто-водном растворе в результате избытка растворителя мономолекулярна. Константа скорости гидролиза рассчитывалась по уравнению для константы скорости реакции первого порядка. Постоянство констант скорости гидролиза является доказательством того, что данная реакция относится к реакциям первого порядка. Для определения удельной электропроводности использовалась схема, в которой в качестве источника тока применялся звуковой генератор ЗГ-10, а в качестве индикатора нуля — осциллограф ЭО-7 [3]. Результаты опытов представлены в табл. 1 и на рис. 1. В качестве примера в табл. 2 и 3 приведены данные по гидролизу 5-этил, 5-изобутил, 1(3)-бензоилбарбитуровой кислоты.

Таблица 1

№ п.п.	Название соединений	$K_{ср}$ час ⁻¹
1	5,5-диэтил-1(3) бензоилбарбитуровая к-та	0,0260
2	5-этил-5-Н-пропил-1(3) бензоилбарбитуровая кислота	0,0440
3	5-этил-5-изопропил-1(3) бензоилбарбитуровая кислота	0,0370
4	5-этил-5-изобутил-1(3) бензоилбарбитуровая кислота	0,0289
5	5-этил-5-Н-амил-1(3) бензоилбарбитуровая кислота	0,0350
6	5-этил-5-изоамил-1(3) бензоилбарбитуровая кислота	0,0240
7	5-этил-5-фенил-1(3) бензоилбарбитуровая кислота	0,0840
8	5-этил-5-бензоил-1(3) фенилбарбитуровая кислота	1,030
9	5-этил-5-фенил-1(3) бензоилгексагидропиримидиндион	0,319

Таблица 2

Измерение электропроводности стандартных растворов

№ раствора	Концентрация 5-этил-5-изобутил-1(3)-бензоилбарбитуровой кислоты, моль/л	Степень гидролиза, в %	Сопротивление раствора, ом	Удельная электропроводность, ом ⁻¹ . см ⁻¹
1	0,001	0	142000	0,221
2	0,0008	20	105000	0,300
3	0,0006	40	73600	0,427
4	0,0004	60	63000	0,500
5	0,0002	80	50000	0,620
6	0	100	44600	0,706

Таблица 3

Определение скорости гидролиза 5-этил-5-изобутил-1(3)-бензоил барбитуровой кислоты

Время в час	Сопротивление раствора, ом	Удельная электропроводность, ом ⁻¹ . см ⁻¹	Концентрация, моль/л	Константа скорости гидролиза, час ⁻¹
1	136000	$0,230 \cdot 10^{-5}$	0,00097	0,0294
2	131000	$0,240 \cdot 10^{-5}$	0,00095	0,0243
3	123000	$0,255 \cdot 10^{-5}$	0,00092	0,0256
4	112000	$0,279 \cdot 10^{-5}$	0,00088	0,0305
5	110000	$0,286 \cdot 10^{-5}$	0,00086	0,0296
6	106000	$0,297 \cdot 10^{-5}$	0,00084	0,0275
7	100300	$0,314 \cdot 10^{-5}$	0,00080	0,0318
8	96000	$0,328 \cdot 10^{-5}$	0,00077	0,0317

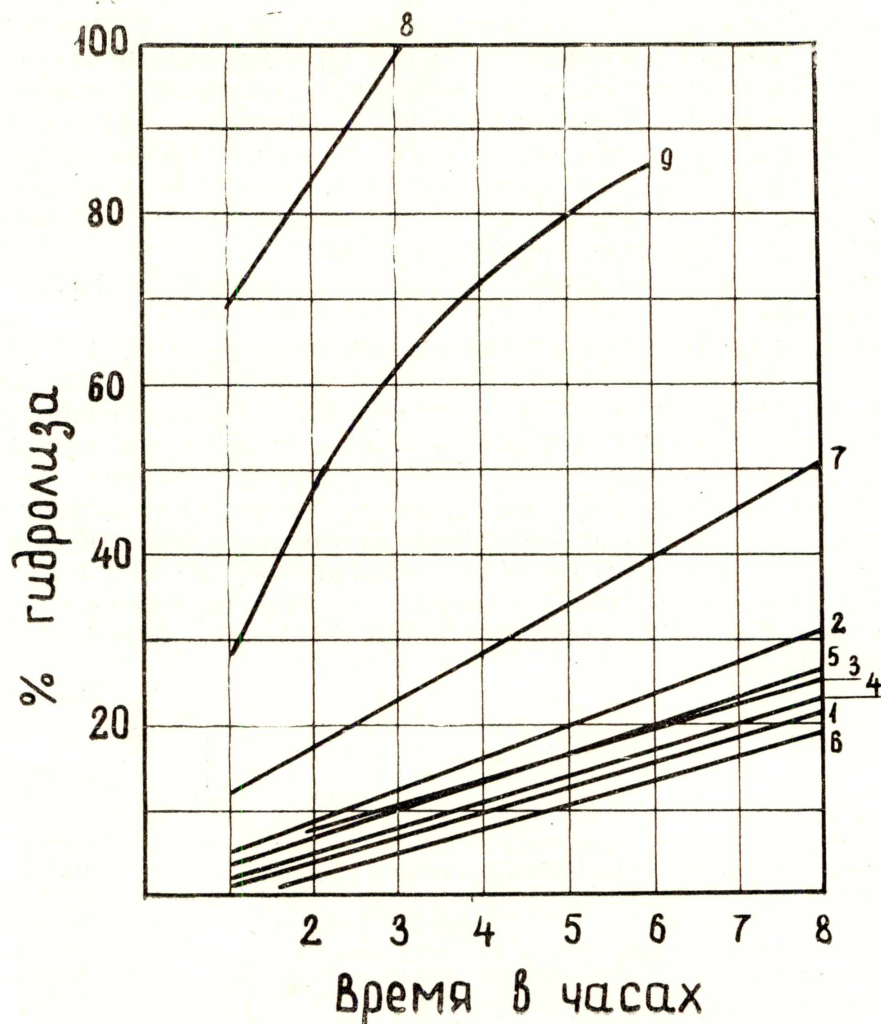


Рис. 1.

На основании полученных результатов можно сделать следующее заключение:

1. Методом электропроводности определена относительная гидролитическая устойчивость девяти ацилпроизводных барбитуровых кислот.

2. Установлено, что скорость гидролиза N-бензоилпроизводных 5-этил-5-алкил барбитуровых кислот зависит от длины и строения алкильного радикала, находящегося в положении 5. Скорость гидролиза N-бензоилбарбитуратов с алкильными радикалами нормального строения несколько выше, чем у барбитуратов с алкильными радикалами разветвленного строения. По влиянию на скорость гидролиза (в порядке уменьшения скорости) алкильные радикалы можно расположить в ряд пропил > бутил > амил.

3. Бензоильная группа, находящаяся в 5 положении, отщепляется гораздо быстрее, чем находящаяся в 1 (3) положении.

4. Скорость гидролиза значительно возрастает при замене группы C=O во 2 положении на группу CH₂.

5. Замена алкильного радикала в N-бензоил-5-этил-5-алкил барбитуровых кислотах на фенил приводит к увеличению скорости гидролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Кулев, Г. М. Степнова, В. Г. Столярчук, О. Н. Нечаева, ЖОХ, 30, в. 4, 1385—1387 (1960).
2. Р. Я. Левина, Ф. К. Величко. Успехи химии, 8, 929—971 (1960).
3. Н. К. Воробьев, В. А. Гольцшмидт и др. Практикум по физической химии, Москва, Изд. «Химия», с. 256, 1964.