

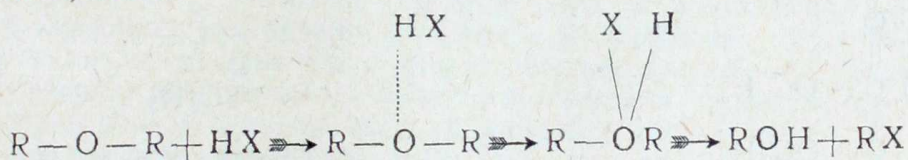
Б. В. Тронов, Л. Н. Дьяконова-Шульц и А. Н. Кочнева

Скорость реакции некоторых эфиров минеральных кислот с пиридином.

Из лаборатории Органической химии Сибирского Технологического Института.

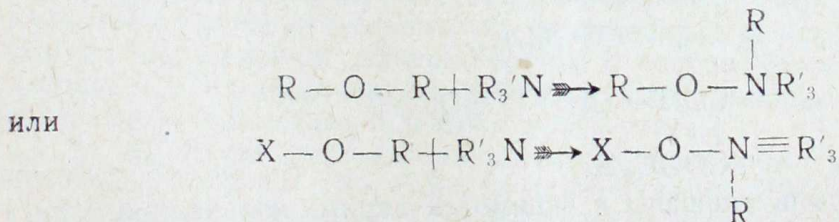
Измерение скорости расщепления эфиров третичными аминами является принципиально одним из лучших способов определения прочности связи органических радикалов с кислородом. При других методах обыкновенно приходится иметь дело со сложными процессами, протекающими в несколько стадий, и общая скорость процесса зависит от каждой из этих ступеней. Например, очень удобная в экспериментальном отношении реакция отщепления углеводородного радикала действием галоидоводородной кислоты на самом деле представляет комбинацию по крайней мере двух, а, вероятно, и большего числа реакций.

Ганч¹⁾ пишет



Этим, конечно, очень затрудняется использование результатов опыта для теоретических выводов.

С третичными аминами довольно вероятно простое расщепление:

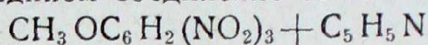


и трудно представить промежуточную реакцию. Поэтому весьма интересно было бы исследовать на скорость расщепления аминами возможно большее число эфиров, как простых, так и сложных, с разнообразными спиртовыми и кислотными радикалами.

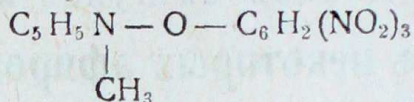
Однако широкому применению метода мешает ряд препятствий. Прежде всего амины являются слишком слабым реагентом, чтоб разорвать связь радикала с кислородом во многих эфирах. Из простых эфиров с заметной скоростью реагируют только те, у которых один радикал сильно электроотрицателен (они приближаются в этом отношении к сложным).

¹⁾ A. Hantzsch, Ber. 58, 612—41 (1925).

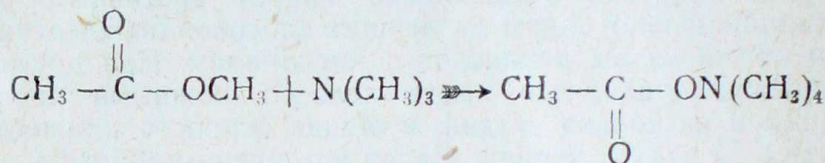
В литературе есть указание¹⁾ на эфиры тринитрофенола. Тринитроанизол дает с пиридином соединение состава:



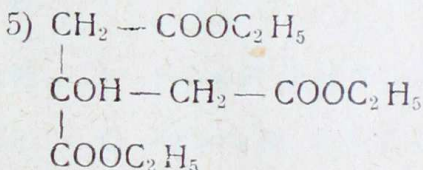
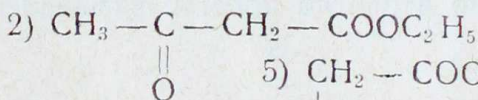
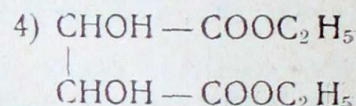
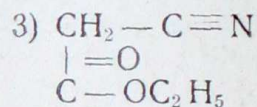
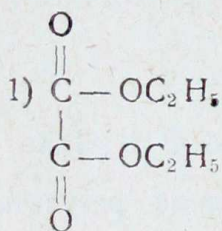
Из нескольких возможных для этого вещества структурных формул одна представляет его как продукт присоединения тринитрофенилметилового эфира к пиридину с разрывом связи между метилом и кислородом:



Электроотрицательный характер кислотного радикала делает сложные эфиры более активными и по отношению к третичным аминам. Так уксуснометилловый эфир при нагревании с триметиламином дает уксуснокислый тетраметиламмоний²⁾:



Однако для сравнения прочности связи различных углеводородных радикалов с кислородом путем определения скорости отщепления этих радикалов действием аминов эфиры органических кислот оказываются мало пригодными. Нами были поставлены опыты со следующими веществами:



Эти соединения были смешаны в эквимолекулярных количествах с пиридином и оставлены при обыкновенной температуре в запаянных пробирках.

Но даже после стояния в течение 3—4-х лет образования солей не удалось констатировать. Таким образом эфиры даже сравнительно сильных органических кислот слишком мало активны по отношению к аминам³⁾ (конечно, третичным, так как первичные и вторичные будут реагировать иначе). То же самое найдено для слабых неорганических кислот.

¹⁾ Michele Giua, C. 1921 III 1274.

²⁾ R. Willstätter, W. Kahn. 35, 2757 (1902).

³⁾ С заметной скоростью они реагируют только при нагревании. (R. Willstätter, W. Kahn, Ber. (1902) 35. 2757.

Изоамилнитрит не прореагировал заметно за 3 года.

Метилловый, этиловый и изоамиловый эфиры борной кислоты не дали соответствующих солей даже при многочасовом нагревании с пиридином в запаянных трубках до 200—240°.

Все это заставило ограничить настоящую работу изучением эфиров только самых сильных, почти исключительно минеральных кислот. Были взяты: метилнитрат, этилнитрат, изоамилнитрат, диметилсульфат, диэтилсульфат, этиловый эфир бензолсульфоновой кислоты. В качестве рсщепляющего реагента взяли пиридин.

Отдельно пришлось изучить продукты реакций¹⁾, так как в литературе по этому вопросу были лишь весьма неполные и отчасти противоречивые данные. Для сульфатов были известны соли с метиловым эфиром никотиновой кислоты²⁾. С нитратами одни авторы получили также аммониевые соли, напр., азотнокислый бензилхинолиний из хинолина и азотнобензилового эфира³⁾; другие⁴⁾ нашли, что при взаимодействии эфиров азотной кислоты и аминов происходит разложение эфира на азотистую кислоту и альдегид или кетон; так реагировали, напр., нитраты глицерина и целлюлозы. Амин здесь является катализатором. Противоречие надо объяснить, повидимому, различием в спиртовых радикалах. Спирты многоатомные окисляются вообще заметно быстрее.

В работе Л. Н. Дьяконовой-Шульц и А. С. Клоковой установлено, что метиловый, этиловый, изобутиловый и изоамиловый эфиры азотной кислоты с третичными аминами при обыкновенной температуре или на песчаной бане дают только аммониевые соли и таким образом реакция, действительно, может служить для определения прочности связи этих углеводородных радикалов с кислородом.

Большие затруднения возникли далее при самом измерении скорости реакций.

Для анионов NO_3^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$ и $\text{R}-\text{OSO}_3^-$ ⁵⁾ точное количественное определение значительно сложнее, чем для галоидов. Поэтому в настоящей работе, имеющей предварительный характер, мы ограничились лишь приблизительным определением хода реакции. Смесь пиридина с исследуемым эфиром, иногда с прибавлением растворителя, наливалась в градуированную пробирку или цилиндр. При медленно реагирующих веществах пробирка запаивалась.

За ходом реакции следили по объему выпавшего продукта (все же масло более тяжелое, чем первоначальная смесь). Наблюдению помогала ничтожная растворимость, образующейся соли, но часть пиридина, конечно, могла увлекаться в нижний слой. В некоторых случаях выделявшееся масло взвешивалось. Опыты ставились при обыкновенной температуре (16—20°). Иногда приходилось охлаждать пробирку водой. Соединения, реагирующие медленно, исследовались без растворителя, быстро реагирующие, главным образом, в бензольном растворе, при

1) Л. Н. Дьяконова-Шульц и А. С. Клокова „Исследование продуктов реакции сложных эфиров минеральных кислот с третичными аминами“. Работа в печати.

2) R. Wolfenstein. Ch. Al. 17, 1247.

3) Я. И. Михайленко и Н. А. Кудряшева, „Сообщения о научно-технических работах в республике“. 6. 60.

4) A. Angeli, C. 1921, 4, 762.

5) Сульфаты, даже наиболее активный диметилсульфат, легко отдают только один углеводородный остаток, так что в обычных условиях реакция не доходит до образования сернокислой аммониевой соли.

средней активности опыты проводились и в растворе и без растворителя. Концентрация растворов большей частью была 1 гр. мол. на литр, иногда 2,6 гр. мол. на литр; 0,85 гр. мол. и 0,8 гр. мол. на литр. Пиридин и эфир брались всегда в эквимолекулярных отношениях.

В следующих таблицах даны результаты отдельных опытов и числа средней относительной активности эфиров, при чем за единицу принята половина скорости реакции при диэтилсульфате; он изучен при наиболее разнообразных условиях, а так как у $(C_2H_5)_2SO_4$ оба радикала отрываются с одинаковой легкостью, то для сравнения полученные числа приходится разделить пополам. В виду малой точности определений, константы не вычислялись, а сравнение скоростей производилось по промежуткам времени, в течение которых реагирует одинаковый % вещества.

В сводных таблицах приведены еще числа, выражающие активность галоидных соединений с теми же радикалами¹⁾.

ОПЫТЫ БЕЗ РАСТВОРИТЕЛЯ:

$C_2H_5ONO_2$	Продолжительность опыта	75 д.	151 д.	225 д.	254 д.	326 д.	365 д.
	% прореагир. вещества	19	38	52	61	67	78
	Продолжительность опыта	438 д.	557 д.	652 д.	938 д.		
	% прореагир. вещества	80	86	89	98		

$iC_5H_{11}ONO_2$	Продолжительность опыта	100 д.	180 д.	240 д.	350 д.	480 д.	635 д.	830 д.
	% прореагир. вещества	10	15	20	30	40	50	60

$(C_2H_5)_2SO_4$	Продолжительность опыта	10 м.	18 м.	28 м.	43 м.	60 м.	90 м.
	% прореагир. вещества	30.2	42.8	51.8	65.1	71.3	80.5
	Продолжительность опыта	130 м.	160 м.	300 м.	360 м.	430 м.	730 м.
	% прореагир. вещества	84.0	89.5	92.4	96.5	99.3	100

¹⁾ Из еще не опубликованной работы.

ОПЫТЫ В БЕНЗОЛЬНОМ РАСТВОРЕ:

CH ₃ ONO ₂ концентр. 2,6 N	Продолжитель- ность опыта	1 д.	2 д.	3 д.	4 д.	5 д.	6 д.	7 д.	8 д.
	% прореагир. вещества	1.64	2.87	4.51	6.97	8.61	10.7	13.9	16.4
	Продолжитель- ность опыта	9 д.	10 д.	11 д.	12 д.	13 д.	14 д.	15 д.	17 д.
	% прореагир. вещества	18.9	21.3	23.8	25.8	27.05	28.7	30.3	33.6
	Продолжитель- ность опыта	20 д.	23 д.	27 д.	30 д.	35 д.	40 д.	48 д.	55 д.
	% прореагир. вещества	38.5	42.6	46.4	50.8	55.7	60.0	67.2	69.7
	Продолжитель- ность опыта	60 д.	75 д.	80 д.	90 д.	100 д.	192 д.	296 д.	
	% прореагир. вещества,	72.1	76.2	80.3	83.6	86.1	98.3	99.2	

C ₂ H ₅ ONO ₂ концентр. 2,6 N	Продолжительность опыта	163 д.	550 д.
	% прореагир. ве- щества	13	33

C ₂ H ₅ ONO ₂ концентр. 1 N	Продолжительность опыта	579 д.
	% прореагир. ве- щества	16.8

(CH ₃) ₂ SO ₄ концентр. 1 гр. мол. литр	Продолжитель- ность опыта	7 м.	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	15 м.	20 м.	25 м.
	% прореагир. вещества	18	24	27	30	33.2	36	42	48
	Продолжитель- ность опыта	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.	55 м.	65 м.	75 м.
	% прореагир. вещества	54	57	60	63	66	66	69	72
	Продолжитель- ность опыта	85 м.	95 м.	105 м.	125 м.	145 м.	20 ч.		
	% прореагир. вещества	75	78	81	81	81	96.2		

$(C_2H_5)_2SO_4$ концентр.	Продолжительность опыта	1 ч.	1,05 ч.	1,22 ч.	2,9 ч.	3,12 ч.
	% прореагир. вещества	30	36	43	60	69
$\frac{2,6 \text{ гр. мол.}}{\text{литр}}$	Продолжительность опыта	17,7 ч.	23,7 ч.	26,7 ч.	42,2 ч.	164,7 ч.
	% прореагир. вещества	86	93	96	96	98

$(C_2H_5)_2SO_1$ концентр.	Продолжительность опыта	18 ч.	24 ч.	27 ч.	42 ч.	66 ч.	90 ч.	114 ч.	165 ч.
	% прореагир. вещества	36.4	45.5	50.0	59	73	82	86	91
$\frac{1 \text{ гр. мол.}}{\text{литр}}$									

$(C_2H_5)_2SO_4$ концентр.	Продолжит. опыта	26 ч.	45 ч.	54 ч.	61 ч.	89 ч.	112 ч.	156 ч.	203 ч.	280 ч.
	% прореаг. вещества	26	40	45	54	60	66	74	78	84
$\frac{0,8 \text{ гр. мол.}}{\text{литр}}$	Продолжит. опыта	304 ч.	544 ч.	888 ч.	1224 ч.	1416 ч.	1632 ч.	1896 ч.	2616 ч.	
	% прореаг. вещества	90	93	95	96	96.8	97.5	99	99.5	

$C_6H_5SO_2O_2CH_3$ концентр.	Продолжительность опыта	2 д.	3 д.	5 д.	7 д.	10 д.	14 д.	17 д.
	% прореагир. вещества	4.5	6	12	19	28	36	42
$\frac{0,85 \text{ гр. мол.}}{\text{литр}}$	Продолжительность опыта	19 д.	23 д.	26 д.	33 д.	38 д.	42 д.	52 д.
	% прореагир. вещества	46	53	58	66	70.7	72	77
	Продолжительность опыта	68 д.	82 д.	90 д.	99 д.	110 д.	140 д.	
	% прореагир. вещества	85	89	92.4	95	97	98.4	

ОПЫТЫ В m — КСИЛОЛЕ:

	Продолжит. опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	5,5 м.	6 м.	7 м.	8 м.
	% прореаг. вещества	6	18	24	30	39	42	45	48	51
$(\text{CH}_3)_2 \text{SO}_4$	Продолжит. опыта	11 м.	15 м.	20 м.	25 м.	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	55 м.
	% прореаг. вещества	51	54	60	63	66	69	72	75	78
	Продолжит. опыта	65 м.	75 м.	90 м.	120 м.	150 м.	6 ч.	22 ч.		
	% прореаг. вещества	81	84	87	90	90	93	94.5		

ОПЫТЫ В ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОМ УГЛЕРОДЕ:

	Продолжительность опыта	5 м.	5,5 м.	6 м.	6,5 м.	7 м.	8 м.	9 м.	10 м.
	% прореагир. вещества	3	18	30	36	42	48	54	57
$(\text{CH}_3)_2 \text{SO}_4$	Продолжительность опыта	11 м.	12 м.	15 м.	20 м.	25 м.	30 м.	40 м.	70 м.
	% прореагир. вещества	60	60	66	69	72	72	75	78
	Продолжительность опыта	110 м.	150 м.	205 м.	250 м.	5 ч.	20 ч.		
	% прореагир. вещества	78	80	84	87	90	98		

ОПЫТЫ В ЭТИЛЕНХЛОРИДЕ

	Продолжит. опыта	3 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	6 м.	7 м.	8 м.	10 м.	12 м.
	% прореаг. вещества	6	12	15	18	24	36	54	66	66
$(\text{CH}_3)_2 \text{SO}_4$	Продолжит. опыта	14 м.	16 м.	20 м.	25 м.	30 м.	40 м.	50 м.	60 м.	
	% прореаг. вещества	78	81	84	87	90	96.2	96.2	96.2	

ОПЫТЫ В ЭТИЛИДЕНХЛОРИДЕ

(CH ₃) ₂ SO ₄	Продолжительность опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	5,5 м.	6 м.	7 м.
	% прореагир. вещества	6	12	18	21	27	30	36	42
	Продолжительность опыта	8 м.	9 м.	10 м.	11 м.	13 м.	15 м.	17 м.	20 м.
	% прореагир. вещества	45	48	48	51	51	54	57	60
	Продолжительность опыта	23 м.	25 м.	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.	60 м.
	% прореагир. вещества	63	69	69	72	75	78	78	81
	Продолжительность опыта	70 м.	80 м.	100 м.	120 м.	150 м.	180 м.	210 м.	
	% прореагир. вещества	87	87	90	96.2	96.2	96.2	—	

ОПЫТЫ В ХЛОРИСТОМ ИЗОАМИЛЕ

(CH ₃) ₂ SO ₄	Продолжительность опыта	11 м.	13 м.	15 м.	17 м.	19 м.	21 м.	22 м.	24 м.
	% прореагир. вещества	6	9	9	12	12	18	21	24
	Продолжительность опыта	26 м.	28 м.	30 м.	32 м.	35 м.	38 м.	40 м.	45 м.
	% прореагир. вещества	27	30	33	36	39	42	45	48
	Продолжительность опыта	50 м.	55 м.	60 м.	70 м.	80 м.	90 м.	100 м.	110 м.
	% прореагир. вещества	54	57	63	66	72	75	78	81
	Продолжительность опыта	120 м.	150 м.	170 м.	190 м.	220 м.	4 ч.	5 ч.	
	% прореагир. вещества	84	87	90	90	96.2	96.2	96.2	

ОПЫТЫ В ХЛОРБЕНЗОЛЕ

	Продолжительность опыта	2 м.	2,5 м.	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	6 м.
	% прореагир. вещества	3	12	18	24	30	42	48	51
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжительность опыта	7 м.	8 м.	9 м.	11 м.	14 м.	17 м.	22 м.	27 м.
	% прореагир. вещества	54	57	60	63	66	69	75	78
	Продолжительность опыта	32 м.	37 м.	42 м.	50 м.	60 м.	80 м.	105 м.	130 м.
	% прореагир. вещества	84	84	87	90	93	96.4	96.4	96.4

ОПЫТЫ В ЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ:

	Продолжительность опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	6 м.	7 м.	8 м.
	% прореагир. вещества	3	6	9	12	15	18	21	21
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжительность опыта	9 м.	10 м.	11 м.	13 м.	15 м.	17 м.	19 м.	21 м.
	% прореагир. вещества	24	24	27	30	33	36	39	42
	Продолжительность опыта	23 м.	25 м.	27 м.	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.
	% прореагир. вещества	45	48	51	51	57	63	69	72
	Продолжительность опыта	55 м.	65 м.	75 м.	85 м.	110 м.	170 м.	230 м.	24 ч.
	% прореагир. вещества	72	75	78	81	84	84	87	96.2

ОПЫТЫ В АЦЕТОФЕНОНЕ

	Продолжительность опыта	2 м.	2,5 м.	3 м.	3,5 м.	4 м.	5 м.	6 м.
	% прореагир. вещества	3	12	18	30	36	42	48
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжительность опыта	7 м.	8 м.	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	13 м.
	% прореагир. вещества	57	57	66	72	78	81	84
	Продолжительность опыта	14 м.	15 м.	17 м.	20 м.	25 м.	30 м.	40 м.
	% прореагир. вещества	87	90	93	96.2	96.2	97.7	97.7

ОПЫТЫ В ЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ:

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжит. опыта	3 м.	3,5 м.	4 м.	4,5 м.	5 м.	5,5 м.	6 м.	7 м.	8 м.
	% прореаг. вещества	6	9	24	30	45	60	72	81	84
	Продолжит. опыта	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	14 м.	17 м.	20 м.	30 м.	40 м.
	% прореаг. вещества	87	90	93	93	96.2	96.2	96.2	99.3	99.3

ОПЫТЫ В ИЗОАМИЛНИТРАТЕ:

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжит. опыта	10 м.	11 м.	12 м.	13 м.	14 м.	15 м.	17 м.	20 м.	25 м.
	% прореаг. вещества	3	6	6	9	9	12	12	12	15
	Продолжит. опыта	30 м.	35 м.	40 м.	45 м.	50 м.	55 м.	60 м.	65 м.	70 м.
	% прореаг. вещества	21	24	30	36	39	42	48	54	60
	Продолжит. опыта	80 м.	100 м.	115 м.	130 м.	150 м.	180 м.	210 м.	4 ч.	
	% прореаг. вещества	66	69	72	75	81	87	90	95.8	

ОПЫТЫ В НИТРОБЕНЗОЛЕ:

$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$	Продолжит. опыта	1 м.	1,5 м.	2 м.	2,5 м.	3 м.	3,5 м.	4 м.	5 м.	6 м.
	% прореаг. вещества	12	24	36	42	48	54	60	60	72
	Продолжит. опыта	7 м.	8 м.	9 м.	10 м.	11 м.	12 м.	14 м.	17 м.	20 м.
	% прореаг. вещества	75	78	81	84	87	90	93	96.9	96.9

Относительная скорость реакций различных эфиров и галогидных соединений с пиридином

Относительная скорость реакции сульфатов с пиридином в разных растворителях (конц. 1)

Без растворителя		В бензольном растворе ¹⁾		Растворитель	(CH ₃) ₂ SO ₄	(C ₂ H ₅) SO ₄
CH ₃ Br	0,85	CH ₃ I	2,9	C ₆ H ₆	1	1
CH ₃ I	1,8	CH ₃ ONO ₂	5,1 · 10 ⁻³	m-C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	2,7	1,5
C ₂ H ₅ Cl	4,5 · 10 ⁻⁵	1/2 (CH ₃) ₂ SO ₄	74	С Cl ₄	2,4	0,96
C ₂ H ₅ Br	1,1 · 10 ⁻²	C ₂ H ₅ Br	1,8 · 10 ⁻²	CH ₂ Cl-CH ₂ Cl	2,4	—
C ₂ H ₅ I	7,5 · 10 ⁻²	C ₂ H ₅ I	1,4 · 10 ⁻¹	CH ₃ -CHCl ₂	2,0	—
C ₂ H ₅ ONO ₂	1,5 · 10 ⁻⁴	C ₂ H ₅ ONO ₂	2,1 · 10 ⁻⁴	i C ₅ H ₁₁ Cl	0,45	—
1/2 (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	1	1/2 (C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	1	C ₆ H ₅ Cl	3,3	2,3
i C ₅ H ₁₁ Cl	3,5 · 10 ⁻⁶	C ₆ H ₅ SO ₂ OC ₂ H ₅	2,2 · 10 ⁻¹	(C ₂ H ₅) ₂ O	0,93	1,2
i C ₅ H ₁₁ Br	2,2 · 10 ⁻³			C ₆ H ₅ COCH ₃	3,3	—
i C ₅ H ₁₁ ONO ₂	5 · 10 ⁻⁵			i C ₅ H ₁₁ ONO ₂	0,35	—
i C ₅ H ₁₁ I	7,5 · 10 ⁻³			C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	3,3	2,3
				C ₆ H ₅ NO ₂	6,8	—

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Нами изучено слишком мало эфиров, чтобы можно было сделать какие-либо теоретические выводы.

Поставленные опыты не дают даже возможности определенно решить, какого типа разрыв связи—ионный или нейтральный происходит в данном случае. Исследованы соединения трех радикалов—метила, этила и изоамила. Если принять скорость реакции для этиловых эфиров за единицу и взять азотнокислые и сернокислые эфиры, а также углегалоидоводороды с пиридином, то получим следующие числа:

Скорость реакции $RX + C_5H_5N$
при $X =$

R	Cl	Br	I	NO ₃	RO SO ₃
CH ₃	—	65	24	24	74
C ₂ H ₅	1	1	1	1	1
i C ₅ H ₁₁	0,032	0,20	0,10	0,33	—

1) Большая часть соединений сравнивались при концентрации $\frac{1 \text{ гр. мол.}}{\text{литр.}} CH_3 ONO_2$ и $C_6H_5 SO_2 OC_2H_5$ брались при других концентрациях и сравнены с раствором диэтилсульфата таких же концентраций.

Измерение скорости действия алкоголятов на галоидные соединения¹⁾ и скорости разложения простых фениловых эфиров²⁾ и эфиров уксусной кислоты³⁾ бромистым водородом дают:

R	Относительная скорость реакции с CH ₃ ONa		Относительная скорость реакции с HBr	
	RBr	RI	C ₆ H ₅ OR	CH ₃ COOR
CH ₃	11.3	6.0	2.4	6.3
C ₂ H ₅	1	1	1	1
iC ₅ H ₁₁	0.088	0.29	0.59	0.32

Реакция галоидных соединений с аминами является, как указывалось прежде⁴⁾, типичной для ионного разрыва связи; взаимодействие с алкоголятами протекает преимущественно по нейтральному типу; еще резче этот тип распада выражен, как показывают числа таблицы, при разложении эфиров галоидоводородами.

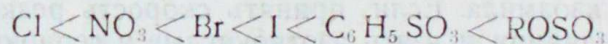
Измерение скорости взаимодействия нитратов и сульфатов с пиридином, если судить по соотношениям между метилом и этилом, подходит к ионному типу, но при изоамиловых эфирах наблюдаются колебания.

Наиболее интересным результатом работы является сравнение подвижности различных кислотных остатков:

R	t=Cl	Br	I	NO ₃	ROSO ₃	C ₆ H ₅ SO ₃
CH ₃ по опыт. в бензольном растворе	—	270	570	1	1,5 · 10 ⁴	—
C ₂ H ₅ по опыт. без растворителя	0.3	73	500	1	6,7 · 10 ⁴	—
C ₂ H ₅ по опыт. в бензольном растворе	—	34	260	1	1,4 · 10 ³	4.20
iC ₅ H ₁₁ по опыт. без растворителя	0.07	44	150	1	—	—

За единицу принята активность группы NO₃.

Как видно из приведенных здесь чисел, ряд активностей получается такой:



Нитраты по скорости реакции с пиридином несколько превосходят хлориды, но сильно уступают бромидам.

Группа C₆H₅SO₃ близка по своей подвижности к I.

Особенно выделяются сульфаты, в которых разрыв связи радикала (первого) с кислородом происходит в десятки раз легче, чем даже в иодистых соединениях. Это не находится ни в какой связи с константами диссоциации соответствующих кислот. Такой чрезвычайной химической активностью надо, очевидно, объяснить и неожиданно сильную ядовитость диметилсульфата. С теоретической стороны активность сульфатов пока остается непонятной.

¹⁾ М. Conrad, С. Brückner. Ztschr. phys. Chem. 4, 631—657 (1889). Б. В. Тронов и Л. Г. Болдырева. Работа еще не опубликована.

²⁾ Б. В. Тронов и Л. В. Ладыгина. Работа печатается Ber. d. Deutsch. Chem. Ges.

³⁾ Б. В. Тронов и Н. Х. Сибгатуллин. Работа печатается там же.

⁴⁾ Б. В. Тронов. Ж. Р. Х. О. 58: 1278 (1926).