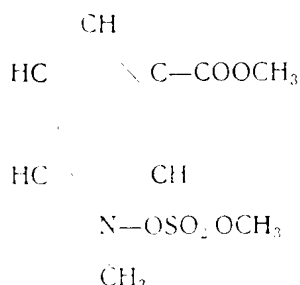


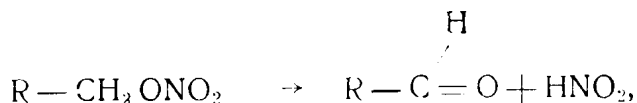
Исследование продуктов реакции сложных эфиров минеральных кислот с третичными аминами.

Целью настоящей работы было выявить механизм взаимодействия сложных эфиров минеральных кислот с третичными аминами.

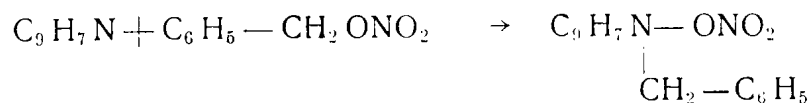
По данному вопросу можно указать лишь очень немного работ: Ф. Ульманн¹⁾ получил продукты присоединения диметилсульфата к диметил-о-толуидину, хинолину, хинальдину, фенилакридины и 2,3-диаминофеназину. Р. Вольфенштейн²⁾ приготовил продукт присоединения диметилсульфата к метиловому эфиру никотиновой кислоты:



А. Анжели³⁾, изучая реакцию пиридина с некоторыми эфирами азотной кислоты (нитраты глицерина и целлюлозы), нашел, что нитрат разлагается на альдегид и азотную кислоту:



амин же только служит катализатором. С другой стороны по наблюдению Я. И. Михайленко и Н. А. Кудряшевой⁴⁾ эфиры азотной кислоты могут реагировать с третичными аминами и нормально, давая соответствующие аммониевые соли:



¹⁾ F. Ullmann, Lieb. Ann. 327,104.

²⁾ R. Wolfenstein, Deut. Pat. Nr. 343.054.

³⁾ A. Angeli, C. 4, 762. (1921).

⁴⁾ Я. И. Михайленко и Н. А. Кудряшева, Сообщения 6,60.

Нами были взяты следующие амины и сложные эфиры:

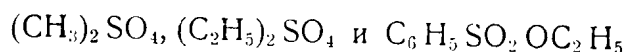
- | | |
|------------------|--|
| 1) триэтиламин | 1) диметилсульфат |
| 2) диметиланилин | 2) диэтилсульфат |
| 3) диэтиланилин | 3) этиловый эфир бензол
сульфоновой кислоты |
| 4) трибензиламин | 4) метилнитрат |
| 5) пиридин | 5) этилнитрат |
| 6) хинолин | 6) изобутилнитрат |
| | 7) изоамилнитрат |
| | 8) изоамилнитрит |

Опыты ставились следующим образом:

В колбу, соединенную посредством пробки с вертикальной трубкой, вводился эфир, а затем постепенно приливался третичный амин в молекулярном отношении 1 : 1¹/₂ или 1 : 2. В случае сильного саморазогревания синтез велся при постоянном взбалтывании и охлаждении на водяной бане. При стоянии смеси в эксикаторе образуются два слоя: нижний—маслообразный—продукт реакции и верхний непро-реагировавшая часть взятых веществ; оба слоя разделяются с помощью делительной воронки. Образующиеся соединения сейчас-же испытывались на растворимость и в зависимости от этого брался соответствующий промыватель для удаления следов эфира и амина, невошедших в реакцию. В большинстве опытов полученные продукты промывались абсолютным этиловым эфиром. Промывание велось при сильном встряхивании, а иногда при растирании полученного вещества с промывателем. Если это не достигало своей цели, что выяснялось уже при анализе, то вещество растворялось в спирте или ацетоне и осаждалось абсолютным эфиром. Кристаллические соединения для очистки перекристаллизовывались. После промывки и перекристаллизации продукты сушились в эксикаторе от 10 до 20 часов и взвешивались. После перечисленных операций производились анализы полученных солей.

Анализ велся двумя способами:

- 1) Соли, полученные с эфирами серной кислоты:



разлагались по способу Кариуса.

- 2) Соли, полученные с эфирами азотной и азотистой кислот, анализировались в виде хлороплатинатов.

Для получения последних¹⁾ приготовленные соли осаждались спиртовым раствором хлорной платины в присутствии 2—3 капель конц. соляной кислоты—выпадал желтый кристаллический осадок.

Осадок отфильтровывался, промывался спиртом от 3 до 4 раз и сушился в эксикаторе над H_2SO_4 .

¹⁾ О комплексных платиновых соединениях с производными аминов можно указать: A. Edinger, Journ. f. pr. Ch. (2) 41, 345. Anderson, Lieb. Ann. 96, 200.

Результаты опытов даны в следующих таблицах.

Опыты с диметилсульфатом.

СИНТЕЗ.

АМИНЫ	Ход и продолжительность реакции	Вид и цвет продукта	Очистка вещества	Выход в %	Температура плавления
Триэтиламин.	Реакция идет моментально с большим выделением тепла.	Масло желтого цвета.	Растворялось в ацетоне и осаждалось абсолютным эфиром.	40	—
Пиридин.	Реакция идет моментально.	Масло желтого цвета.	Растиралось с абсолютным эфиром.	47	—
Диметиланилин.	Реакция идет моментально.	Кристаллы бесцветные.	Промывалось ацетоном.	54	121—122°
Диэтиламин.	Реакция идет медленно в продолжение 22 часов.	Масло желтого цвета.	При продолжительном взбалтывании с абсолютным эфиром.	43	—

АНАЛИЗ.

АМИНЫ	Количество трубок, поставленных для анализа	Количество часов нагрева каждой трубки	Навеска	Количество Ba SO ₄	Теоретич % серы	Найдено
Триэтиламин.	7	20	1.0.1965 гр.	1.0.2028 гр.	14.11	1.14.18%
			2.0.2080 гр.	2.0.2155 гр.		2.14.23%
Пиридин.	4	40	1.0.1705 гр.	1.0.1973 гр.	15.63	1.15.89%
			2.0.1806 гр.	2.0.2082 гр.		2.15.83%
Диметиланилин.	4	60	1.0.1579 гр.	1.0.1486 гр.	12.97	1.12.91%
			2.0.1601 гр.	2.0.1522 гр.		2.13.69%
Диэтиламин.	4	60	1.0.1438 гр.	1.0.1247 гр.	11.65	1.11.91%
			2.0.1693 гр.	2.0.1450 гр.		2.11.75%

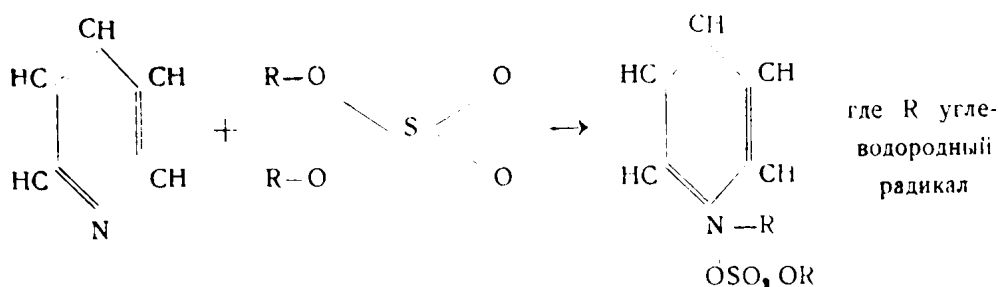
**Опыты с диэтилсульфатом.
СИНТЕЗ.**

АМИНЫ	Ход и продолжительность реакции	Вид и цвет продукта	Очистка вещества	Выход в %	Температура плавления
Триэтиламин	Реакция прошла в течение 30 мин.	Масло светло-желтого цвета.	Растворялось в ацетоне и осаждалось абсолют. эфиром.	46	—
Пиридин	Реакция прошла в течение 5 часов.	Масло желтого цвета.	Промывалось абсолют. эфиром.	44	—
Диметиланилин.	Реакция шла в течение суток.	Кристаллы бесцветные.	Промывалось ацетоном.	62	114—115°
Хинолин.	Реакция протекала в течение 26 часов.	В начале маслообразный, через месяц масло закристаллизовалось в кристаллы розового цвета.	Промывалось ацетоном.	34	70—71°
Диэтиланилин.	Реакция протекла в течение 4 суток.	Масло желтого цвета.	Промывалось абсолют. эфиром.	51	—

АНАЛИЗ.

АМИНЫ	Количество трубок	Количество часов нагрева каждой трубки	Навеска	Количество Ba SO ₄	Теоретич. % серы	Найденный % серы
Триэтиламин.	9	20	1.0.1970 гр.	1.0.1827 гр.	12.56	1.12.74
			2.0.1752 гр.	2.0.1631 гр.		2.12.78
Пиридин.	5	40	1.0.1830 гр.	1.0.1842 гр.	13.75	1.13.82
			2.0.1855 гр.	2.0.1871 гр.		2.13.85
Диметиланилин.	4	50	1.0.1819 гр.	1.0.1536 гр.	11.65	1.11.63
			2.0.1535 гр.	2.0.1281 гр.		2.11.46
Хинолин.	7	60	1.0.1778 гр.	1.0.1493 гр.	11.32	1.11.53
			2.0.1399 гр.	2.0.1158 гр.		2.11.36
Диэтиланилин.	4	60	1.0.1942 гр.	1.0.1522 гр.	10.57	1.10.76
			2.0.1621 гр.	2.0.1274 гр.		2.10.79

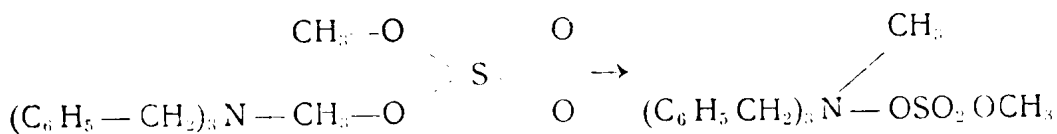
Результаты анализов показывают, что реакции идут по уравнению:



и так же с другими приведенными в таблицах аминами.

Синтезы с трибензиламином по вышеизложенному методу не удалось.

При нагревании на водяной бане в течение 100 часов образование продукта присоединения также не наблюдалось. Далее при нагревании в тиглях до 150° в продолжение 100, 150, 200, 250, 300 и 350 часов диметилсульфат только частично прореагировал. Получилось вещество нерастворимое в воде. После разложения в тиглях в продолжение 100 часов при 150° серы было найдено меньше теории на $3,7\%$, если предполагать, что реакция идет по обычному типу:



Анализ: навеска 0,2033 гр. получено 0,1109 гр. BaSO_4

Вычислено серы для формулы $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N-OSO}_2\text{OCH}_3$ — 11,16%
Найдено — 7,46%

При взаимодействии этилового эфира бензолсульфоновой кислоты с триэтиламином выпали бесцветные кристаллы с темп. плав. $68-69^\circ$, легко растворяются в воде, спирте, не растворяются в эфире и бензоле. Они отделялись от реакционной смеси, промывались этиловым эфиром и сохранялись в эксикаторе над H_2SO_4 .

Анализировалось полученное вещество двумя способами:

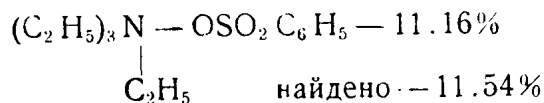
- 1) по Кариусу и
- 2) калеплавлением.

Анализ по Кариусу:

Навеска—0,1897 гр.

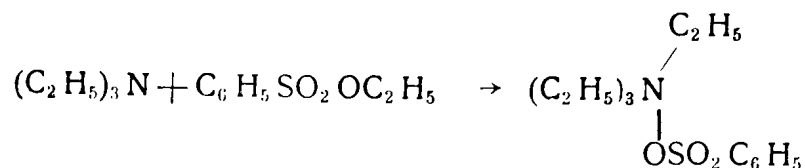
BaSO_4 —0,1594 гр.

Вычислено серы для формулы:



При калеплавлении:
 Навеска—0.4409 гр. получено 0,3727 гр. Ba SO₄.
 Найдено серы—11.59%.

Анализы указывают, что реакция протекает по уравнению:



Опыты с эфирами азотной и азотистой кислот.
 СИНТЕЗ.

ЭФИРЫ	АМИНЫ	Вид и цвет продукта	Очистка вещества	Ход и продолжительность реакции
Метилнитрат.	Триэтиламин.	Масло красного цвета	Растворялось в ацетоне и осаждалось абсолютным эфиром.	При комнатной температуре в течение 5 дней.
	Пиридин.	Масло красного цвета.	Промывалось этиловым эфиром.	При комнатной температуре в течение 6 дней.
	Диметиланилин.	Кристаллы бесцветные.	.	При комнатной температуре в течение 6 дней.
Этилнитрат.	Триэтиламин.	Кристаллы бесцветные.	.	При комнатной температуре в течение 6 дней.
	Пиридин.	Масло.	.	При нагревании на песчаной бане около 4-х дней.
Изобутилнитрат	Пиридин.	Масло.	.	При нагревании на водяной бане.
Изоамилнитрат	Триэтиламин.	Масло.	.	При нагревании на песчаной бане.
	Пиридин.	Масло.	.	При нагревании на песчаной бане.
Изоамилнитрит	Триэтиламин.	Масло.	.	При нагревании на песчаной бане.
	Пиридин.	Масло.	.	При нагревании на песчаной бане.

Полученные соединения переведены в хлороплатинаты, которые подвергались анализам.

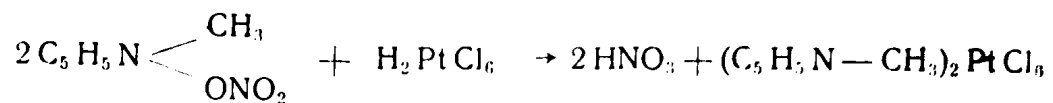
Хлороплатинаты представляют желтые кристаллические осадки, которые не растворяются в эфире, спирте и ацетоне, растворяются в горячем спирте.

АНАЛИЗ.

ФОРМУЛЫ ХЛОРОПЛАТИНАТОВ	Температуры плавления	Навеска	Количество платины	Теоретич. % платины	Найдено платины в %
$(C_2H_5N - CH_3)_2 PtCl_6$	185—186	0.0709 гр.	0.0237	33.76	33.46
$(C_2H_5)_3N - CH_2 - PtCl_6$	235—236	0.0631 гр.	0.0191		30.30
		0.1520 гр.	0.0449	30.48	23.54
$C_6H_5N(CH_3)_2 PtCl_6$	203—204	0.0609 гр.	0.0172	28.69	28.23
$(C_2H_5)_3N - C_2H_5 PtCl_6$	193—194	0.1574 гр.	0.0489	31.27	31.06
$(C_2H_5)_3N - C_2H_5 PtCl_6$	292—293	0.2377 гр.	0.0688	29.21	28.97
$(C_2H_5)_3N - CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_3 PtCl_6$	203—204	0.1495 гр.	0.0419	28.68	28.38
$(C_2H_5)_3N - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_3 PtCl_6$	223—224	0.2606 гр.	0.0716	27.56	27.47
$(C_2H_5)_3N - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_3 PtCl_6$	208	0.1032 гр.	0.0262	25.94	25.43
$(C_2H_5)_3N - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_3 PtCl_6$	223—224	0.1770 гр.	0.0485	27.56	27.41
$(C_2H_5)_3N - CH_2 - CH_2 - \underset{CH_3}{\underset{ }{CH}} - CH_3 PtCl_6$	209	0.0805 гр.	0.0202	25.94	25.11

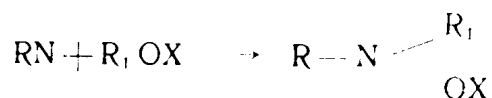
Таким образом и здесь по полученным данным, как и с эфирами серной кислоты происходит присоединение одной молекулы эфира к одной молекуле амина.

Образование хлороплатинатов протекало по уравнению:



В ы в о д ы:

На основании некоторых литературных и полученных нами опытных данных можно принять, что при взаимодействии сложных эфиров минеральных кислот с третичными аминами происходит присоединение молекулы эфира к молекуле амина с образованием соли по схеме:



Реакция присоединения идет быстрее у эфиров серной кислоты и медленно у эфиров азотной и еще медленнее азотистой кислот.

Из эфиров серной кислоты скорее реагирует диметилсульфат, затем диэтилсульфат. Уступает им по скорости реакции этиловый эфир бензолсульфоновой кислоты.

К молекуле сульфатов присоединяется в наших условиях (при не слишком сильном нагревании) только одна молекула амина. Эфиры азотной кислоты по своей активности могут быть расположены в таком порядке: метилнитрат, этилнитрат, изобутилнитрат и изоамилнитрат т. е. чем короче углеродная цепь, тем скорость соединения с третичными аминами больше.

Из аминов быстрее всех реагировали триэтиламин и пиридин, далее следуют диметиланилин, хинолин, диэтиланилин и трибензиламин. Разложения, аналогичное тому, какое наблюдал А. Анжели, со взятыми в нашей работе эфирами не было замечено.