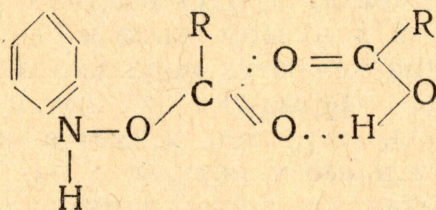


О природе комплексов фенолов с аминами.

В одной из работ¹⁾ нами было указано, что кислотность гидроксильных соединений определяется не только природой самого соединения, но и природой другой составной части раствора. Поэтому, например, пропиловый спирт в бензольном растворе оказался более активным в реакциях с металлами, т. е. более сильной кислотой, чем пропионовая кислота, испытанная в тех же условиях, хотя в водной среде первый и не обладает кислотными свойствами. Наоборот, в пиридине карбоновые кислоты оказались во много раз активнее спиртов, что можно объяснить подвижностью водорода при аммониевом азоте образовавшейся соли:



В этом случае молекула пиридина связана с димером кислоты иного строения, чем у спиртов.

Фенолы по своему строению стоят ближе к третичным спиртам, но обладают вместе с тем и слабо кислотными свойствами. В водной среде карбоновые кислоты значительно активнее фенолов. Однако, при сравнении их в одинаковых концентрациях в пиридине наблюдается обратное: так, 10% C_6H_5OH дает ЭДС—825 милливольт, а 10% $C_3H_7O_2$ —только 70 мв.

Такая разница в величине ЭДС имеет место только в том случае, если сравнивать их при определенных концентрациях (напр., 10% тех и других, как указано выше, по отношению к пиридину); при других же концентрациях (напр., при 70%) максимальные значения ЭДС для кислот больше, чем для фенолов (сравнивались кислоты предельные одноосновные до масляной кислоты включительно с C_6H_5OH).

Спирты жирного ряда, в отличие от кислот и фенолов, не увеличивают ЭДС в присутствии пиридина, за исключением третичных спиртов, например $(CH_3)_3COH$, для которых наблюдается максимум, превышающий электродвижущую силу самих спиртов¹⁾.

Фенолы, таким образом, по характеру изменения ЭДС при реакции с натрием занимают среднее положение между карбоновыми кислотами—с одной стороны и третичными жирными спиртами—с другой. Присутствие бензольного кольца в молекуле фенолов влияет на характер комплексов их с другими соединениями, поэтому максимум (или минимум) электродвижущей силы при реакции с натрием соответствует иным соотношениям составных частей смесей с пиридином и другими веществами, чем для карбоновых кислот и спиртов.

¹⁾ Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Сравнение активности спиртов и карбоновых кислот в различных условиях. Ж.О.Х., т. IV, вып. 6, стр. 783, 1934 г.

²⁾ Б. В. Тронов и Л. П. Кулев. Активность водорода в комплексах спиртов с непредельными органическими соединениями.

Для того, чтобы сравнить активность различных фенолов между собой, а также с некоторыми кислотами и спиртами, были поставлены опыты в аналогичных с последними условиях, т. е. 1/200 М вещества смешивалась с таким же количеством другого вещества, например, амина, и смесь разбавлялась до 6 cc бензолом. Электродвижущая сила, возникающая при этих реакциях, дала возможность выяснить примерный состав комплексов фенолов с аминами (например, для C_6H_5OH с пиридином) и наметить возможное их строение.

Интересно отметить, что даже при очень значительной электродвижущей силе (до 1000 милливольт) в опытах с фенолами не наблюдалось никакого разогревания²⁾, т. е. свободная энергия реакции в этом случае полностью переходила в электрическую, что облегчило сравнение их при обыкновенной температуре.

Экспериментальные данные.

Табл. № 1

Опыты % фенола	С пиридином, содержащим до 3 % воды:			
	Навеска в гр	Количество пиридина в cc	Максим. ЭДС в мв	Время достижения максимума
10	0,47	3,6	520	1 м
20	0,94	3,2	760	1 ¹ / ₂ м
25	1,175	3,0	920	1 м
30	1,41	2,8	715	2 м
40	1,88	2,4	510	5 м
50	2,35	2,0	1,70	32 м
70	3,28	1,2	80	130 м
100	4,7	—	90	5 м

С безводным пиридином:

Табл. № 2

% фенола	Навеска фенола в гр	Количество пиридина в cc	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максимума
5	0,235	3,8	110	2,5 м
10	0,47	3,6	255	4 м
20	0,94	3,2	260	8 м
25	1,175	3,0	255	4 м
30	1,41	2,8	350	3 м
40	1,88	2,4	340	3 м
50	2,35	2,0	210	1 ¹ / ₂ м
70	3,29	1,2	105	22 м
100	4,7	—	90	5 м

Электродвижущая сила фенола с безводным пиридином, следовательно, в два с лишним раза меньше, чем с пиридином, содержащим воду. При этом максимум ЭДС сдвигается (25%—в первом случае и 30%—во втором).

²⁾ Со спиртами и кислотами, особенно с последними, даже при небольших концентрациях их в растворах (бензол), наблюдалось часто довольно сильное разогревание.

У спиртов жирного ряда наблюдалась в тех же условиях обратная картина.

Табл. № 3

Спирты	Максимальная ЭДС в мв.		Примечание
	С водным пиридином	С безводным пиридином	
$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OH}$	60	85	Опыты ставились с тем же самым пиридином, т. е. содержащим 2–3% воды. У триметилкабинола в первом случае, т. е. с водным пиридином, максимум соответствует 30% фенола во втором—20.
$\text{CH}_3 \text{ CHONCH}_3$	13,1	55	
$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ OH}$	45	85	
$(\text{CH}_3)_3 \text{ COH}$	3,1	6,1	

Для того, чтобы сравнивать $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ OH}$ с другими фенолами, хуже растворимыми в бензоле и пиридине (например, нафтолы), были поставлены опыты в других концентрациях, т. е. 1/600 М, его с соответствующим количеством пиридина и с разбавлением смеси до 6 cc бензолом. В этом случае максимальная ЭДС соответствовала другим соотношениям фенола и амина.

Табл. № 4

% фенола	Навеска фенола в гр	Количество пиридина в cc	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максимума
10	0,16	1,17	0,4	20 сек.
20	0,32	1,04	0,6	15 сек.
25	0,4	0,97	1,2	—
30	0,48	0,91	1,3	—
40	0,64	0,78	3,6	—
50	0,80	0,65	6,8	2 м
60	0,96	0,52	6,7	2 м
70	1,12	0,39	1,3	—
100	1,6	—	0,1	3 м

Сильное разбавление бензолом, таким образом, сдвигает максимум ЭДС смеси.

Для более детального изучения зависимости электродвижущей силы от концентрации раствора был поставлен ряд опытов в пиридине (без бензола) с постепенным увеличением количества фенола.

Табл. № 5

№№ по порядку	Навеска фенола в гр	Количество пиридина в cc	Максим. ЭДС в мв	Время достижения максимума	Примечание
1	0,23	5	355	7 м	Та же смесь, испытанная через 5 м., дает 645 мв.
2	0,35	5	495	7 м	
3	0,46	5	585	9 м	
4	0,58	5	610	8 м	
5	0,69	5	615	8 м	
6	0,92	5	500	5 м	
7	1,38	5	300	7 м	
8	1,87	5	565	1/2 м	
9	2,35	5	1000	1 м	
10	2,88	5	170	1/2 м	
11	3,29	5	155	3 м	
12	3,76	5	115	4 м	

В этом случае наблюдается более резкий максимум ЭДС, чем в опытах в бензольном растворе (опыт № 10), а также резкое снижение электродвижущей силы (опыт № 7) между двумя соседними точками. Интересно, что этот минимум соответствует также 25% C_6H_5OH по отношению ко всему взятому в данном опыте пиридину. Те же опыты (№№ 7 и 9), испытанные через 24 часа (ставились в запаянных пробирках), не дали изменения ЭДС что указывает на устойчивые, быстро образующиеся комплексы.

С другими аминами фенол дает значительно меньшую электродвижущую силу, чем с пиридином, при чем с анилином и диметиланилином совсем не наблюдается максимума ЭДС.

Табл. № 6

% фенола	Навеска фенола в гр	Количество аналина в сс	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максимума
30	1,41	3,2	2,6	— м
50	2,5	2,3	5,2	45 м
70	3,29	1,4	11,4	40 м
90	4,23	0,5	40,0	20 м
100	4,7	—	90,0	8 м

Интересно отметить, что при стоянии смеси фенола с анилином в бензольном растворе, электродвижущая сила увеличивается в несколько раз. Так, например, опыт № 2 (50:50), поставленный в запаянной пробирке на 24 часа, при испытании дал 15,7 мв., т. е. в 3 раза больше, чем он давал в свежеприготовленной смеси.

С диметиланилином фенол, при малых концентрациях его в растворе, дает незначительную ЭДС (меньше, чем с анилином); при больших—того же порядка, что и в предыдущем случае.

Табл. № 7

% фенола	Навеска фенола в гр	Количество диметиланилина в сс	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максимума
20	0,94	5,1	0,5	1 м
50	2,35	3,1	1,6	20 м
70	3,29	1,9	5	8 м
80	3,76	1,3	13,8	4 м
90	4,23	0,6	40	15 м
95	4,465	0,3	55	18 м
100	4,7	—	90	8 м

Подобное уменьшение электродвижущей силы констатировано не только в присутствии ароматических аминов; оно наблюдается также и у смесей фенола с хинолином, но в меньшей степени.

Табл. № 8

% фенола	Навеска фенола в гр	Количество хинолина в сс	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максимума	Примечание
10	0,47	5,3	40	9 м	С хинолином во всех случаях наблюдается образование нерастворимого осадка на металле (Na), что затрудняет установление истинного максимума ЭДС.
20	0,94	4,7	50	3 м	
25	1,17	4,4	45	5 м	
30	1,41	4,1	25	6 м	
40	1,88	3,5	16	1 м	
100	4,7	—	90	8 м	

В отличие от ароматических аминов здесь так же, как и при пиридине, наблюдается максимум ЭДС, не превышающий, однако, ЭДС самого фенола.

С третичными жирными аминами, напр., триэтиламино, наоборот, весьма значительное увеличение ЭДС имеет место даже при ничтожных количествах амина, что характерно как для других фенолов, так и для карбоновых кислот.

Табл. № 9

% фенола	Навеска фенола в гр	Количество хинолина в сс	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максим.	Примечание
20	0,94	5,6	0,15	1 м	Без бензола До 6 сс бензолом " " " " " " " " " " " " " " " "
50	2,35	3,5	60	—	
70	3,29	2,1	600	—	
80	3,76	1,4	750	—	
90	4,23	0,7	850	—	
95	4,465	0,35	800	—	
100	4,7	—	90	8 м	

Крезолы в общем приближаются по активности в смесях с пиридином к C_6H_5OH , причем максимальная электродвижущая сила соответствует и здесь 20—30% их в растворе:

Табл. № 10

% крезола	Навеска в гр	Количество пиридина в сс	Максимальная ЭДС в мв			Время достижения максимума		
			Орто	Мета	Пара	Орто	Мета	Пара
10	0,54	3,6	155	195	155	8 м	9 м	10 сек.
20	1,08	3,2	100	210	315			
25	1,35	3,0	215	310	250			
30	1,62	2,8	200	320	225			
40	2,72	2,0	11,2	40	15,6	8 м	3 м	1/2 м
50							3 м	
100							3 м	

Примесь воды к пиридину также активизирует крезолы, как и сам фенол. Напр., метакрезол с водным пиридином дает:

Табл. № 11

% крезола	Количество крезола в сс	Количество пиридина в сс	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максимума	Примечание
10	0,5	3,6	515	1 м	Здесь также наблюдается смещение максимума ЭДС
20	1,0	3,2	750	1 1/2 м	
30	1,6	2,8	720	1 1/2 м	
50	2,6	2,0	700	1/2 м	
70	3,7	1,2	390	2 м	
100	5,2	—	40	20 м	

С триэтиламино метакрезол ведет себя так же, как и C_6H_5OH ; при этом максимум ЭДС, соответствующий и в этом случае 90%, несколько больше, чем у первого.

Табл. № 12

% крезоло	Количество крезоло в сс	Количество триэтиламина в сс	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максимума	Примечание
20	1 сс	5,6	0	—	Без бензола
40	2,1	4,2	5,2	—	" "
50	2,6	3,5	4,4	—	" "
60	3,1	2,8	100	—	До 6 сс бензолом
70	3,7	2,1	400	—	" " "
80	4,2	1,4	850	—	" " "
90	4,7	0,7	1000	—	" " "
95	5,0	0,3	500	—	" " "
100	5,2	—	40	30 м	" " "

Нафтолы, испытанные в небольших концентрациях (1/600 М), дали значительную электродвижущую силу. При этом β -нафтол в смеси с пиридином оказался активнее α - $C_{10}H_7OH$ и почти не уступающим по активности C_6H_5OH при той же концентрации.

Табл. № 13

% нафтола	Навеска нафтола в гр	Количество пиридина в сс	Максимальная ЭДС в мв.		Время достижения максим.		Примечание
			α - $C_{10}H_7OH$	β - $C_{10}H_7OH$	$C_{10}H_7OH$	β - $C_{10}H_7OH$	
5	0,12	1,23	0,1	—	1/2 м	—	Смесь разбавлялась до 6 сс бензолом
10	0,24	1,17	2,2	0,6	—	—	
15	0,36	1,10	—	1,3	—	—	
20	0,48	1,04	1,4	1,6	1/2 м	—	
25	0,6	0,97	0,8	6,0	—	—	
30	0,72	0,91	0,6	2,10	—	—	

Однако, β -нафтол не во всех случаях оказывается активнее α - $C_{10}H_7OH$. Так, например, в нитробензольном растворе (навеска 0,72 гр в 5 сс $C_6H_5NO_2$) более активным оказался второй:

α — $C_{10}H_7OH$ 1350 мв

β — $C_{10}H_7OH$ 1200 мв

В пиридине же и без разбавления бензолом указанный выше порядок сохраняется:

α — $C_{10}H_7OH$ 685 мв

β — $C_{10}H_7OH$ 710 мв

Выводы.

1. Из фенолов наиболее активным к металлическому натрию в смесях с аминами оказался C_6H_5OH .

2. При сравнении результатов, полученных в опытах с фенолом в бензольном и пиридиновом растворах, наблюдается, при одинаковых концентрациях C_6H_5OH , резкая разница в величине ЭДС. Так, в первом случае наблюдается максимум при 25—30%, тогда как во втором, наоборот, при тех же соотношениях (по отношению к пиридиину)—резкий минимум по сравнению с соседними точками:

В бензольном растворе (с пиридином)			В пиридиновом растворе		
% фенола	Максим. ЭДС в мв	Время достижения максим.	% фенола	Максим. ЭДС в мв.	Время достижения максим.
25	255	4 м	2	500	5 м
30	350	3 м	25	300	7 м
40	340	3 м		565	1/2 м

Повидимому, как в том, так и в другом случае минимум и максимум ЭДС соответствуют комплексу фенола с пиридином одинакового состава, т. е. 1 М C_6H_5OH :3 М C_5H_5N , который, в зависимости от среды, дает или увеличение, или уменьшение электродвижущей силы.

Так как увеличение ЭДС наблюдалось в присутствии бензола, был поставлен ряд опытов с прибавлением небольших количеств его к раствору фенола в пиридине, причем наблюдались следующие интересные явления:

Р а с т в о р	ЭДС в милливольтгах				
	Без бензола	С 1 каплей бензола	С 2 каплями бензола	С 3 каплями бензола	С 5 каплями бензола
1,38 гр C_6H_5OH в 5 cc C_5H_5N	300		360	430	350

То есть от прибавления бензола увеличивается минимальная электродвижущая сила, соответствующая 25% C_6H_5OH в пиридине. Это дает возможность понять, почему комплекс одного и того же состава соответствует максимальной ЭДС в бензоле и минимальной—без растворителя.

Интересно влияние на ЭДС этого комплекса других соединений:

Р а с т в о р	ЭДС в милливольтгах					
	ЭДС раствора	С 1 каплей				
		$p-C_3H_7OH$	$i-C_3H_7OH$	$p-C_4H_9OH$	$(CH_3)_3COH$	H_2O
1,38 гр C_6H_5OH в 5 cc C_5H_5N	300	200	325	175	180	625

Таким образом, спирты или почти не изменяют ЭДС, или сильно понижают ее. Вода резко увеличивает ЭДС смеси. Инден так же, как и бензол, увеличивает ее до 450 мв. (В индивидуальном состоянии инден не дает ЭДС. Однако фенол, который в бензольном растворе также не дает ЭДС (0,47 гр в 6 cc C_6H_6), в растворе индена дает 0,4 мв).

Различно влияют на электродвижущую силу комплекса—нитросоединения. Так, от прибавления одной капли

$C_6H_5NO_2$	ЭДС увеличивается до 600 мв
$o-C_6H_4NO_2CH_3$	„ уменьшается до 275 мв
$m-C_6H_4NO_2CH_3$	„ увеличивается до 450 мв

В этом случае наблюдается определенная зависимость в изменении электродвижущей силы от положения замещающих групп, что, может быть,

даст возможность определять даже характер того или иного соединения, оперируя с ничтожными количествами его¹⁾.

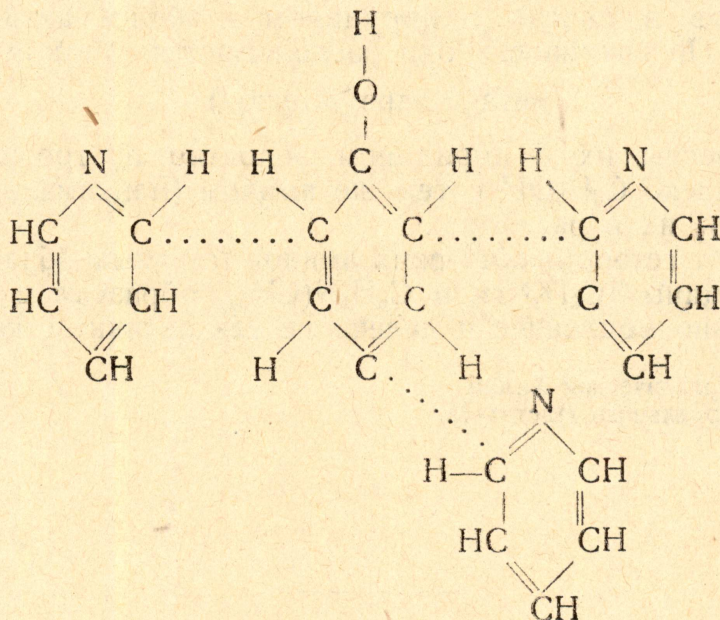
Фенол в пиридиновом растворе, кроме минимума ЭДС, дает также и максимум (см. ту же таблицу № 5). Опыты с прибавлением одной капли некоторых веществ к этой смеси дали следующие результаты:

Раствор	ЭДС в милливольтгах				
	Самого раствора	С 1 каплей			
		$C_6H_5NO_2$	$n-C_3H_7OH$	H_2O	C_6H_6
2,35 гр C_6H_5OH в 5 cc C_5H_5N	1000	1000	325	600	450

Здесь только нитробензол не изменил ЭДС смеси; остальные, даже вода, уменьшили ее, хотя в других условиях (напр., в одном пиридине, в спиртах, кислотах) H_2O вообще очень сильно увеличивает электродвижущую силу находящегося с ней в смеси соединения.

Все это дает возможность полагать, что фенол с пиридином образует несколько комплексов, активность которых по отношению к натрию различна. Прибавление небольших количеств других соединений оказывает влияние на состав комплекса или, во всяком случае, резко изменяет его активность, результатом чего является уменьшение или увеличение электродвижущей силы.

Один из комплексов, наблюдаемый как в бензольном, так и пиридиновом растворах, обладает, повидимому, более определенным составом (1 М C_6H_5OH :3 М C_5H_5N) и строение его может быть выражено, например, формулой:



Активность такого комплекса, образованного тремя молекулами пиридина и одной молекулой фенола, связанных через углеродные атомы, зависит от растворителя. Если прибавление одной капли бензола резко изменяет электродвижущую силу комплекса, понятно, что при сильном разбавлении

¹⁾ Частные реакции для нитросоединений—неизвестны (Ф. Э м х: „Микрохимический анализ“, стр. 251, 1932 г.).

тем же самым бензолом максимум ЭДС не соответствует указанному составу комплекса (см. таблицу № 4).

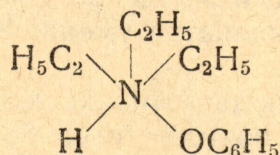
3. Увеличение электродвижущей силы имеет место и в том случае, если фенол содержит примеси, которые обычно образуются при его окислении

Р а с т в о р	Максимальная ЭДС в мв.	
	C ₆ H ₅ OH бесцветн.	C ₆ H ₅ OH окрашен.
0,47 гр C ₆ H ₅ OH в 5 cc C ₅ H ₅ N	585 мв.	1250 мв.

(фенохинон). Например, опыты с одним и тем же препаратом фенола, бесцветным и слегка окрашенным, дали следующие результаты:

То-есть величина ЭДС может служить критерием чистоты препарата.

4. С жирными аминами, напр., (C₂H₅)₃N, фенолы дают весьма значительную электродвижущую силу при больших концентрациях их в растворе (для C₆H₅OH и м—C₆H₄ОНСН₃—90%). Если с пиридином фенолы образуют комплексы определенного состава, можно думать, что с жирными аминами (триэтиламин и др. сильными аминами) они дают соединения иного типа, вероятнее всего аммониевые соли. Например,



в которых водород, привязанный к азоту, легко замещается металлами.

5. Из крезолов в смесях с пиридином наиболее активным оказался м—C₆H₄ОНСН₃. По активности они располагаются в таком порядке:

мета > пара > орто ¹⁾

При этом комплексы их с пиридином, вероятно, построены по тому же типу, что и комплекс C₆H₅OH с тем же амином (максимальная ЭДС соответствует 20—30% их в растворе).

6. В отличие от гетероциклических аминов (главным образом, пиридина), ароматические амины (C₆H₂NH₂ и C₆H₅N(CH₃)₂) образуют с фенолами комплексы значительно медленнее и далеко не так активные, как первые.

Лаборатория Органической Химии
Томского Индустриального Института.

¹⁾ Та же закономерность наблюдалась нами и ранее, при сравнении этих соединений в индивидуальном состоянии в бензольном растворе (Б. В. Тронов и Л. П. Кулев). Определение активности водорода в орг. соединен. по ЭДС реакции с натрием. Ж.О.Х., т. IV, стр. 197—202, 1934 г.).