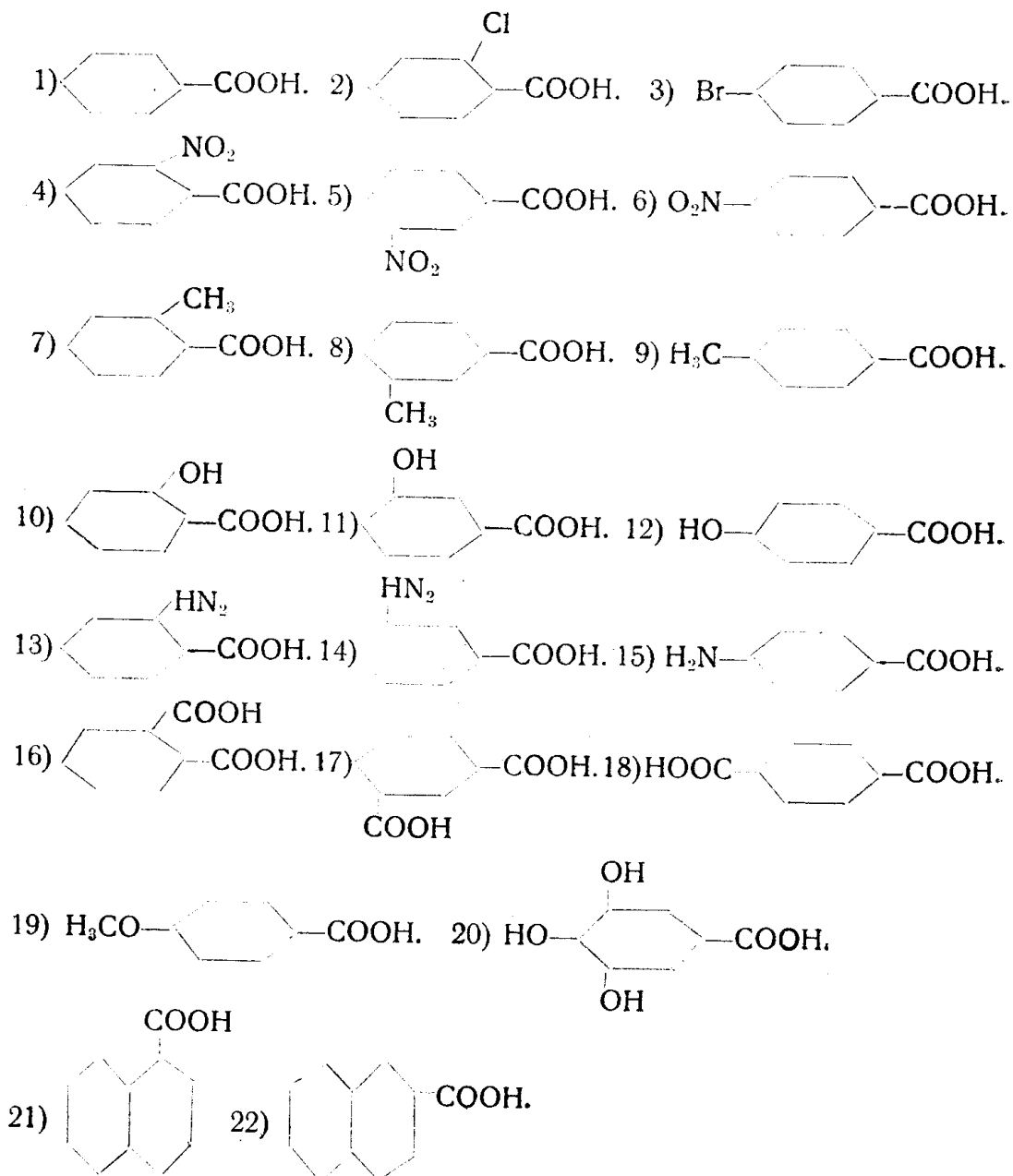


Скорость окисления кислот бензольного ряда перманганатом калия в щелочной среде.

Из лаборатории Органической химии Сибирского Технологического Института и Томского Университета.

Были взяты следующие кислоты:

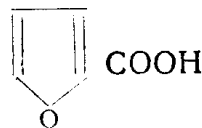
1) Карбоновые кислоты с карбоксилком в бензольном ядре:



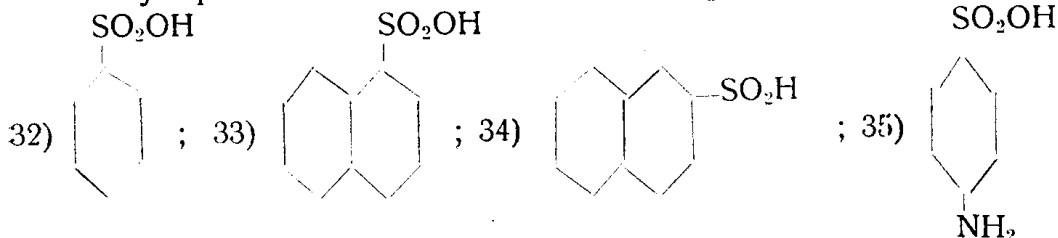
II. Кислоты с карбоксилем в боковой цепи:

23) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$; 24) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$; 25) $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$; 26) $(C_6H_5)_2 COH \cdot COOH$; 27) $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH$; 28) $o-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot COO$; 29) $m-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot COOH$; 30) $p-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot COOH$.

III. Кислота с фурановым кольцом: 31)



IV. Сульфановые кислоты.



Кислоты (Кальбаумовские препараты возможно высшей чистоты; перекристаллизовывались не все, так как некоторых было слишком мало), брались в виде натриевых солей, к которым прибавлялось еще эквимолекулярное количество $NaOH$. Окисление производилось для всех исследуемых соединений в $0,1n$ -растворе (по $NaOH$; титр $0,00325$), для некоторых (более трудно окисляемых) еще в $1n$ -растворе (титр $NaOH=0,037024$). К смеси прибавлялся $5\frac{1}{2}\%$ -раствор $KMnO_4$ (титр $0,055085$) в таком количестве, чтобы на 1 мол. окислителя приходилось 10 мол. кислоты. Реакция велась в водном растворе при температуре $18^{\circ}-20^{\circ}$.

За ходом процесса следили, оттитровывая через определенные промежутки времени оставшийся окислитель.

Для большей части кислот было поставлено по два опыта.

Продукты реакции не исследовались. По литературным данным, которые имеются далеко не для всех взятых нами веществ,—при ароматических кислотах с карбоксилем в боковой цепи и при толуиловых кислотах действие окислителей направляется на боковые цепи. У кислот с $COOH$ или SO_2OH в ядре происходит разрушение бензольного кольца, а иногда сцепление бензольных ядер двух молекул за счет удаления водородов.¹⁾ В сульфаниловой кислоте окисляется группа NH_2 с образованием азобензолдисульфокислоты²⁾.

Результаты опытов выражены в следующих таблицах, где указано в процентах количество $KMnO_4$, прореагировавшее за определенное время. В верхней строчке везде приведено время, в нижних— $^{\circ}/_0$ истраченного окислителя.

Опыты С $0,1n$ -раствором:1. $C_6H_5 \cdot COOH$.

	300 ч.	405 ч.	650 ч.	900 ч.	1052 ч.	1300 ч.	1680 ч.
I опыт	3,50	5,55	10,0	13,75	15,55	17,35	22,22
II опыт	3,50	5,54	10,0	13,75	15,50	17,30	22,20

¹⁾ Так $C_6H_5 \cdot COOH$ с MnO_2 и H_2SO_4 дает CO_2 , $H \cdot COOH$, фталевую и терефталевую кислоты [Carius, Lieb Ann. 148,72 (1868 г.)]. Последние могли получиться только после сцепления двух бензольных колец.

²⁾ Laar. J. pr. Ch. [2] 20,264 (1879 г.).

2. $o\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

	168 ч.	216 ч.	240 ч.	288 ч.	456 ч.	792 ч.	912 ч.	1104 ч.
I опыт.	1,87	5,62	7,25	9,37	12,50	16,10	17,0	18,75
II опыт.	1,87	5,60	7,20	9,35	12,50	16,10	17,0	18,75

3. $p\text{-Br}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

	168 ч.	216 ч.	240 ч.	288 ч.	456 ч.	792 ч.	912 ч.	1104 ч.
I опыт.	3,12	6,87	9,87	13,0	18,75	25,75	27,5	30,0
II опыт.	3,12	6,85	9,85	13,0	18,70	25,70	27,5	30,0

4. $o\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

192 ч.	288 ч.	370 ч.	600 ч.	1032 ч.
5,90%	8,63%	11,17%	16,47%	23,53%

5. $m\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

46 ч.	192 ч.	312 ч.	503 ч.	640 ч.
1,80%	6,75%	9,90%	14,41%	17,56%

6. $p\text{-NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

27,5 ч.	50 ч.	72 ч.	120 ч.	192 ч.
4,25%	7,56%	10,63%	14,41%	18,91%

7. $m\text{-o-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

	1 ч.	2 ч.	4 ч.	5 ч.	9 ч.	10 ч.	24 ч.	33 ч.	48 ч.	72 ч.
I опыт.	4,50%	7,75	12,6	15,0	20,0	21,5	35,0	44,0	55,0	57,50
II опыт.	4,50%	7,75	12,6	15,0	20,0	21,5	35,0	44,0	55,0	57,45

8. m-CH₃.C₆H₄.COOH.

	35 м.	1 ч.	2 ч.	4 ч.	5 ¹ / ₂ ч.	7 ч.	24 ч.	32 ч.	70 ¹ / ₂ ч.	96 ч.
I опыт.	7,50%	10,0	15,0	20,0	22,50	25,0	39,0	44,0	55,0	59,5
II опыт.	7,5	10,0	15,0	20,0	22,45	25,0	39,0	44,0	55,0	60,0

9. p-CH₃.C₆H₄.COOH.

	1 ч.	2 ч.	4 ч.	5 ч.	7 ч.	10 ч.	24 ч.	33 ч.	48 ч.	72 ч.
I опыт.	5,00%	10,0	17,5	20,0	25,0	32,5	49,0	54,0	57,50	60,0
II опыт.	5,00%	10,0	17,5	20,0	25,0	32,5	49,0	54,0	57,45	60,0

10. o-OH.C₆H₄.COOH.

	40 с.	2 м.	4 м.	6 м.	8 м.	10 м.	20 м.	5 ч.	24 ч.
I опыт.	31,03	37,83	41,50	45,0	47,25	49,0	51,72	53,10	55,10
II опыт.	31,00	37,85	41,50	45,0	47,30	49,0	51,70	53,0	55,0

11. m-OH.C₆H₄.COOH.

	40 с.	2 м.	4 м.	6 м.	8 м.	10 м.	15 м.	25 м.	24 ч.
I опыты.	44,82	51,71	55,17	57,93	58,92	60,0	61,25	62,06	63,0
II опыты.	44,80	52,0	55,15	58,0	58,83	60,0	61,20	62,0	63,0

12. p-OH.C₆H₄.COOH.

	40 с.	2 м.	5 м.	6 м.	8 м.	10 м.	30 м.	5 ч.	24 ч.
I опыт.	24,13	30,75	37,50	43,50	47,15	50,0	52,41	55,17	58,62
II опыт.	24,13	30,60	37,50	43,55	47,20	50,0	52,50	55,20	58,60

13. o-NH₂.C₆H₄.COOH.

	40 с.	2 м.	5 м.	7 м.	9 м.	15 м.	20 м.	5 ч.	24 ч.
I опыт.	31,25	37,50	44,50	48,0	50,50	54,75	56,25	59,37	65,62
II опыт.	31,20	37,45	44,00	48,0	50,50	54,60	56,20	59,40	65,60

14. $m\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

	40 с.	2 м.	4 м.	7 м.	9 м.	30 м.	5 ч.	24 ч.
I опыт	43,75	50,0	53,12	56,0	56,25	56,25	59,37	62,50
II опыт	43,70	50,0	53,0	56,0	56,50	56,50	60,0	62,50

15. $p\text{-NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

	40 с.	2 м.	4 м.	7 м.	9 м.	16 м.	30 м.	5 ч.	24 ч.
I группа	34,37	40,62	44,75	50,0	52,25	56,25	56,25	59,37	62,5
II группа	34,35	40,60	44,70	50,0	52,30	56,10	56,15	59,40	63,0

16. $o\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH})_2$.

	1 ч.	18 ч.	26 ч.	42,5	50 ч.	66 ч.	115 ч.
I опыт	5,94	13,75	15,84	20,79	21,78	24,75	27,75
II опыт	6,00	13,70	15,80	20,80	21,75	24,76	27,70

	162 ч.	187 ч.	241 ч.	384 ч.	552 ч.	720 ч.	960 ч.
I опыт	29,70	30,69	32,67	34,65	40,59	45,54	55,25
II опыт	29,75	30,70	32,65	34,65	40,69	45,55	55,20

17. $m\text{-C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{COOH})_2$.

	1 ч.	18 ч.	26 ч.	42,5 ч.	51 ч.	66 ч.	115 ч.
I опыт	6,0%	13,75	16,0	20,0	22,0	25,0	30,0
II опыт	6,0%	13,75	16,0	20,0	22,0	25,0	30,0

	162 ч.	187 ч.	241 ч.	384 ч.	552 ч.	720 ч.
I опыт	39,0	40,0	42,0	45,0	50,0	58,0
II опыт	39,0	40,0	42,0	45,0	50,00	58,0

18. $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.

	1 ч.	18 ч.	26 ч.	42,5	50 ч.	66 ч.	115 ч.
I опыт	0,90	1,98	2,97	6,50	7,92	10,88	15,84
II опыт	0,90	2,0	3,01	6,50	7,91	10,85	15,85

	162 ч.	187 ч.	241 ч.	384 ч.	552 ч.	720 ч.	960 ч.
I опыт	[19,80	20,79	22,77	25,74	30,69	40,59	50,49
II опыт	19,81	20,80	22,75	25,75	30,70	40,60	50,50

19. $p\text{-H}_3\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$.

	24 ч.	50 ч.	72 ч.	120 ч.	168 ч.	192 ч.	240 ч.
I опыт	5,88	8,75	10,76	12,35	15,29	17,64	20,58
II опыт	5,88	8,75	10,75	12,30	15,30	17,65	20,55

	337 ч.	408 ч.	552 ч.	628 ч.	744 ч.	912 ч.
I опыт	23,52	29,41	38,23	47,05	52,94	55,10
II опыт	23,50	29,40	38,20	47,00	52,90	55,00

20. $(\text{OH})_3\text{C}_6\text{H}_2\cdot\text{COOH}$.

Скорость окисления галловой кислоты не удалось измерить, так как она в щелочном растворе быстро реагирует даже с кислородом воздуха.

21. $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{COOH}$.

	25 м.	45 м.	60 м.	90 м.	2 ч.	4 ч.	21 ч.	26 ч.
I опыт	21,87	27,0	31,25	37,50	40,62	50,0	59,37	59,37
II опыт	[21,85	27,0	31,24	37,51	40,60	50,0	59,40	59,50

22. β - $C_{10}H_7 \cdot COOH$.

	25 м.	45 м.	60 м.	90 м.	2 ч.	4 ч.	21 ч.	26 ч.
I опыт.	23,12	28,75	32,50	40,62	44,0	50,0	56,25	56,20
II опыт.	23,10	28,70	30,52	40,65	44,0	50,0	56,25	56,30

23. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	5 ч.	6 ч.	7 ч.	24 ч.
I опыт.	3,12	6,75	9,87	13,0	15,62	17,5	19,0	34,50
II опыт.	3,12	6,75	9,85	13,0	15,60	17,5	19,0	34,50

	28 ч.	31 ч.	46 ч.	55 ч.	71 ч.	77 ч.	96 ч.
I опыт.	37,50	42,50	48,75	50,0	53,12	56,25	61,25
II опыт.	37,50	42,45	48,70	50,0	53,10	56,20	61,00

24. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH_2 \cdot COOH$.

	1 ч.	2 ч.	3 ч.	4 ч.	6 ч.	24 ч.	29 ч.	71 ч.
I опыт.	10,00	16,36	21,21	27,27	33,33	54,54	57,57	60,60
II опыт.	10,00	16,35	21,20	27,30	33,35	54,55	57,55	60,65

25. $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot COOH$.

	5 м.	10 м.	15 м.	20 м.	30 м.	1 ч.
I опыт.	36,87	41,50	43,75	45,0	46,87	53,12
II опыт.	36,85	41,55	43,70	45,0	46,85	53,10

26. $(C_6H_5)_2 \cdot COH \cdot COOH$.

	25 ч.	72 ч.	144 ч.	480 ч.	648 ч.	816 ч.	960 ч.	1128 ч.
I опыт.	5,0	8,0	12,5	21,75	25,0	27,5	30,0	32,0
II опыт.	5,0	8,0	12,5	21,75	25,0	27,5	30,0	32,0

27. $C_6H_5 \cdot CH=CH \cdot COOH$.

	40 с.	2 м.	4 м.	6 м.	10 м.	65 м.	5 ч.	46 ч.
I опыт.	56,25	59,37	62,50	64,12	65,10	65,50	65,62	66,25
II опыт.	56,30	60,00	62,50	64,15	65,00	65,50	65,60	66,20

28. $o-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot COOH$.

	40 с.	2 м.	4 м.	6 м.	10 м.	65 м.	5 ч.	46 ч.
I опыт.	53,12	56,25	59,37	61,0	63,75	64,0	64,50	64,75
II опыт.	53,00	56,20	59,40	61,0	63,80	64,0	64,50	64,75

29. $m-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot COOH$.

	40 с.	2 м.	4 м.	6 м.	10 м.	65 м.	5 ч.	24 ч.
I опыт.	56,25	62,50	64,50	65,0	65,0	65,0	65,50	66,0
II опыт.	56,00	62,45	64,50	65,0	65,0	65,0	65,51	65,5

30. $p-NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH=CH \cdot COOH$.

	40 с.	2 м.	4 м.	6 м.	10 м.	65 м.	5 ч.	46 ч.
I опыт.	56,25	59,37	62,50	64,12	65,10	65,50	65,75	65,60
II опыт.	56,30	59,37	62,50	64,12	65,00	65,50	65,75	65,80

31. Пироглизиновая кислота.

	40 с.	2 м.	4 м.	6 м.	8 м.	10 м.
I опыт.	24,13	35,25	41,37	44,15	46,50	48,0
II опыт.	24,23	35,20	41,40	44,10	46,50	48,0

	15 м.	25 м.	60 м.	5 ч.	24 ч.
I опыт.	51,71	52,0	53,10	55,17	62,06
II опыт.	51,70	52,0	53,0	55,10	62,0

32. $C_6H_5.SO_2OH.$

	30 с.	5 м.	10 м.	15 м.	35 м.	50 м.	75 м.	24 ч.
I опыт.	2,94	20,58	29,41	35,29	48,0	52,94	58,82	64,70
II опыт.	2,95	20,55	29,39	35,30	48,0	53,10	58,80	64,75

33. $\alpha-C_{10}H_7.SO_2OH.$

	40 с.	5 м.	10 м.	15 м.	35 м.	2 ч.	5 ч.	30 ч.
I опыт.	1,72	13,79	18,96	21,55	28,16	36,78	42,52	60,0
II опыт.	1,70	13,80	18,97	21,50	28,15	36,80	42,50	60,0

34. $\beta-C_{10}H_7.SO_2OH.$

	40 с.	5 м.	10 м.	15 м.	35 м.	2 ч.	5 ч.	29 ч.
I опыт.	2,29	17,24	21,50	25,41	31,0	42,52	54,02	62,64
II опыт.	2,30	17,25	21,50	25,40	31,0	42,50	54,00	62,65

35. $p-NH_2.C_6H_4.SO_2OH.$

	2 м.	4 м.	6 м.	8 м.	10 м.	15 м.
I опыт.	20,69	24,13	27,58	31,03	34,48	40,57
II опыт.	20,70	24,10	27,60	31,00	34,50	40,60

	20 м.	25 м.	30 м.	60 м.	5 ч.	54 ч.
I опыт.	44,82	48,27	51,72	53,10	56,55	58,0
II опыт.	44,80	48,30	51,70	53,00	56,50	57,80

Опыты в 1 п—растворе.

36. $C_6H_5.COON.$

	18 ч.	50 ч.	72 ч.	96 ч.	144 ч.	216 ч.	240 ч.	288 ч.
I опыт.	3,87	8,34	9,75	10,94	13,60	16,75	18,01	20,35
II опыт.	3,85	8,35	9,75	10,95	13,55	16,80	18,00	10,31

	360 ч.	408 ч.	576 ч.	720 ч.	888 ч.	1056 ч.	1808 ч.
I опыт	23,35	24,62	28,72	32,55	39,35	40,0	42,81
II опыт	23,45	24,65	28,70	32,50	39,36	40,0	42,80

37. o—Cl. C₆H₄.COOH.

24 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	240 ч.	408 ч.	720 ч.	888 ч.	1204 ч.	1440 ч.
3,90%	6,3	7,8	9,4	14,8	17,2	21,9	25,0	31,3	34,3

38. p—Br. C₆H₄.COOH.

24 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	240 ч.	408 ч.	720 ч.	888 ч.	1056 ч.	1224 ч.
5,90%	8,9	11,3	13,0	22,3	30,9	37,5	40,8	44,7	49,5

39. o—NO₂. C₆H₄.COOH.

	25 ч.	50 ч.	72 ч.	96 ч.	120 ч.	144 ч.	168 ч.	216 ч.
I опыт	5,53	9,53	13,20	17,25	21,00	23,52	25,78	28,0
II опыт	5,50	9,55	13,19	17,35	21,00	23,50	25,75	28,0

	336 ч.	480 ч.	552 ч.	696 ч.	864 ч.	1032 ч.	1200 ч.	1368 ч.
I опыт	30,81	33,33	34,34	38,36	42,13	44,40	46,54	48,40
II опыт	30,80	33,35	34,35	38,37	42,15	44,40	46,55	48,42

40. p.—NO₂. C₆H₄.COOH.

	25 ч.	50 ч.	72 ч.	96 ч.	120 ч.	144 ч.	168 ч.	217 ч.
I опыт	11,49	17,92	21,11	25,52	29,29	31,81	34,00	36,86
II опыт	11,50	17,95	21,10	25,50	29,19	31,80	34,00	36,85

	264 ч.	336 ч.	480 ч.	552 ч.	696 ч.	864 ч.	1032 ч.	1200 ч.
I опыт	37,75	39,39	43,18	46,71	49,49	53,28	58,23	60,22
II опыт	37,73	40,00	43,15	46,70	50,50	53,25	58,25	60,20

41. $p\text{-CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$.

	24 ч.	50 ч.	76 ч.	100 $\frac{1}{2}$ ч.	144 ч.	168 ч.
I опыт	15,0	22,72	30,30	36,36	42,72	43,93
II опыт	15,0	22,70	30,30	36,35	42,70	43,90

	216 ч.	264 ч.	312 ч.	361 $\frac{1}{2}$ ч.	436 ч.
I опыт	45,45	53,75	55,75	58,33	63,63
II опыт	45,40	53,70	55,70	58,30	63,65

42. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{COH} \cdot \text{COOH}$.

25 ч.	50 ч.	72 ч.	96 ч.	144 ч.	312 ч.	480 ч.	698 ч.	1032 ч.
9,45 $^{\circ}$	14,3	17,5	21,5	29,3	33,9	42,8	50,0	65,0

Вычисление констант скорости, как и следовало ожидать, дало благоприятные результаты лишь в немногих случаях и только в начале процесса, пока Mn не раскислился приблизительно до 6-ти валентного. Мы приводим константы для четырех соединений, наиболее интересовавших нас и потому лучше изученных: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, $\text{O}-\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ и $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$. Вычисление велось по уравнению мономолекулярной реакции, так как один из реагирующих компонентов (окисляемое вещество) был взят в большом избытке (10:1). В формуле:

$$K = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$$

t выражено в часах, x —количество прореагировавшего окислителя в процентах (таким образом $a = 100$).

Табл. 43. Опыт с $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ в 0,1 n -растворе:

$t =$	405	650	900	1052	1300	1680
$x =$	5,55	10,0	13,75	15,55	17,35	22,22
$a-x =$	94,45	90,0	86,25	84,45	82,65	77,78
$K \cdot 10^4 =$	1,40	1,62	1,64	1,61	1,47	1,50

Среднее: $K = 1,54 \cdot 10^{-4}$

Табл. 44. Опыт с $o\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ в 0,1 n -растворе:

$t =$	192	288	370	600	1032
$x =$	5,90	8,63	11,17	16,47	23,53
$a-x =$	94,10	91,37	88,83	83,53	76,47
$K \cdot 10^4 =$	3,17	3,14	3,51	3,00	2,63

Среднее: $K = 3,09 \cdot 10^{-4}$ Табл. 45. Опыт с $m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ в 0,1 н—растворе:

t =	46	192	312	503	640
—x =	1,80	6,75	9,90	14,41	17,56
a—x =	98,20	93,25	90,10	85,59	82,44
K. 10^4 =	3,96	3,65	3,34	3,09	3,03

Среднее: $K = 3,41 \cdot 10^{-4}$ Табл. 46. Опыт с $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ в 0,1 н—растворе.

t =	27,5	50	72	120	192
x =	4,25	7,56	10,63	14,41	18,91
a—x =	95,75	92,44	89,37	85,59	81,09
K. 10^4 =	15,83	15,71	16,61	12,96	10,89

Среднее: $K = 14,2 \cdot 10^{-4}$ Табл. 47. Опыт с $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$ в 1 н—растворе.

t =	18	50	72	96	144	216	240	288
x =	3,86	8,35	9,75	10,95	13,58	16,78	18,01	20,33
a—x =	96,14	91,65	90,25	89,05	86,42	83,22	81,99	79,67
K. 10^4 =	21,9	17,4	14,3	12,1	8,05	8,51	8,28	8,08

Среднее: $K = 12,3 \cdot 10^{-4}$ $K_n : K_{0,1n} = 8,3$ Табл. 48. Опыт с $o\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ в 1 н—растворе.

t =	25	50	72	96	120
x =	5,52	9,54	13,2	17,3	21,0
a—x =	94,48	90,46	86,80	82,70	79,0
K. 10^4 =	22,7	20,0	19,7	19,8	19,7

Среднее: $K = 20,4 \cdot 10^{-4}$; $K_n : K_{0,1n} = 6,3$.

Сравнение окисляемости всех изучаемых кислот пришлось произвести по времени, в течение которого тратился одинаковый процент активного кислорода. В настоящей работе, где для каждого вещества имелось много данных, этот метод (при использовании кривых: время—процент) дает довольно точные результаты, почти совпадающие с тем что выводится из констант скорости.

Таблица 49. Относительная окисляемость кислот бензольного ряда,

	Исследуемые соединения	Сравнительная окисляемость		
		В 1 н— растворе	В 0,1—нормальн. раств.	
			по кривым	по конст.
1	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$	1	1	1
2	$o\text{-Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	0,6	1,8	—
3	$p\text{-Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	1,4	11	—
4	$o\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	1,9	2,1	2,0
5	$m\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$	—	2,3	2,2

	Исследуемые соединения.	Сравнительная окисляемость.		
		В 1 п — растворе	В 0,1—нормальн. раств.	
			по кривым	по конст.
6	p-NO ₂ . C ₆ H ₄ . COOH	4,5	9,7	9,2
7	o-CH ₃ . C ₆ H ₄ . COOH	—	270	—
8	m-CH ₃ . C ₆ H ₄ . COOH	—	525	—
9	p-CH ₃ . C ₆ H ₄ . COOH	—	430	—
10	o-OH . C ₆ H ₄ . COOH	—	2,3.10 ⁵	—
11	m-OH . C ₆ H ₄ . COOH	—	6,0.10 ⁵	—
12	p-OH . C ₆ H ₄ . COOH	—	1,2.10 ⁵	—
13	o-NH ₂ . C ₆ H ₄ . COOH	—	1,8.10 ⁵	—
14	m-NH ₂ . C ₆ H ₄ . COOH	—	4,3.10 ⁵	—
15	p-NH ₂ . C ₆ H ₄ . COOH	—	2,4.10 ⁵	—
16	o-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	—	100	—
17	m-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	—	100	—
18	p-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	—	10,7	—
19	p-CH ₃ O . C ₆ H ₄ . COOH	7,6	9,5	—
20	(OH) ₃ C ₆ H ₂ . COOH	—	Ок. ∞	—
21	α-C ₁₀ H ₇ . COOH	—	4,5.10 ³	—
22	β-C ₁₀ H ₇ . COOH	—	5,3.10 ³	—
23	C ₆ H ₅ . CH ₂ . COOH	—	170	—
24	C ₆ H ₅ . CH ₂ . CH ₂ . COOH	—	700	—
25	C ₆ H ₅ . CHOH . COOH	—	7,10 ⁴	—
26	(C ₆ H ₅) ₂ . COH . COOH	3,0	6,0	—
27	C ₆ H ₅ . CH=CH . COOH	—	∞2,1.10 ⁷	—
28	o-NO ₂ . C ₆ H ₄ . CH=CH . COOH	—	∞9,4.10 ⁶	—
29	m-NO ₂ . C ₆ H ₄ . CH=CH . COOH	—	∞2,7.10 ⁷	—
30	p-NO ₂ . C ₆ H ₄ . CH=CH . COOH	—	∞1,9.10 ⁷	—
31	C ₄ H ₃ O . COOH	—	1,3.10 ⁵	—
32	C ₆ H ₅ . SO ₂ OH	—	2,35.10 ⁴	—
33	α-C ₁₀ H ₇ . SO ₂ OH	—	7,2.10 ³	—
34	β-C ₁₀ H ₇ . SO ₂ OH	—	1,25.10 ⁴	—
35	p-NH ₂ . C ₆ H ₄ . SO ₂ OH	—	4,3.10 ⁴	—

В ы в о д ы.

Результаты наших опытов недостаточны еще для установления определенных количественных соотношений. Пока из них можно сделать следующие выводы:

1) За исключением одного случая (орто-хлорбензойная кислота в более концентрированном растворе) все заместители ускоряют окисление бензойной кислоты. Это относится как орто-пара-ориентирующим атомам и группам (ОН, NH₂, ОСН₃, менее определенно галоиды, так и к мета-ориентирующим. Даже нитрогруппа,¹⁾ сильно замедляющая реакцию дальнейшего нитрования, облегчает действие КМпО₄ в присутствии щелочи на С₆Н₅. СООН, притом во всех положениях по отношению к карбоксилу.

2) При заместителях: Cl, Br, NO₂, СООН, ОСН₃ наблюдается ускорение только от 2 до 100 раз (если говорить о более изученной реакции в 0,1n—растворе). ОН и NH₂ ускоряют реакцию в сотни тысяч раз. Большая разница между анисовой кислотой и р-оксибензойной (первая окисляется почти в 500 раз медленнее второй) делает очень вероятным участие в реакции гидроксильного или аминного водорода; или этот Н сам отрывается в первую очередь или бензольное кольцо изомеризуется в хиноидную форму.

3) О влиянии положения заместителя пока нельзя высказать какого-либо правила. При окси—и аминокислотах, повидимому, легче окисляется мета-изомер (но здесь опыты не точны). NO₂ заметно более ускоряет окисление, находясь в пара-положении к карбоксилу. Наконец, из дикарбоновых кислот пара-кислота, напротив окисляется почти в 10 раз медленнее своих изомеров.

4) Бензолсульфоислоты окисляются в десятки тысяч раз быстрее бензойной. Ускоряющие реакцию заместители сглаживают разницу (нафтойные и нафталинсульфоислоты, р-аминобензойная и сульфаниловая).

5) Насыщенные боковые цепи окисляются много быстрее бензольного кольца. Положение карбоксила—в ядре (толуиловые кислоты) или в боковой цепи (фенилуксусная и фенилпропионовая)—мало влияет на окисляемость. Непредельные цепи (коричная кислота и ее замещенные) окисляются еще в тысячи раз легче.

6) Фурановое кольцо (в пироксизево́й кислоте) по стойкости к окислителям во много раз уступает бензольному, но оказывается заметно прочнее непредельной открытой цепи.

¹⁾ В виду неожиданности полученного при нитробензойных кислотах результата, опыты были повторены с еще раз перекристаллизованными веществами, что не дало существенных изменений. Приведенные в таблицах данные относятся к наиболее чистым препаратам.