

СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ ПРЕДЕЛЬНОГО РЯДА ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

ТРОНОВ Б. В. и ЛУТКОВА В. И.

В нескольких предыдущих работах по окислению спиртов была определена скорость действия на эти соединения перманганата калия в нейтральном водном растворе [1] и в присутствии щелочи [2], а также скорость реакции с хромовым ангидридом в водном растворе [3] и с разбавленной азотной кислотой [3]. Сначала изучены были одноатомные спирты, преимущественно предельного ряда, потом—спирты многоатомные до гексолов включительно [4].

Наиболее интересным с теоретической стороны результатом упомянутых работ было констатирование того факта, что нейтральный и щелочной растворы перманганата легче действуют на вторичные спирты, чем на первичные (этого следовало ожидать и по всем литературным данным), но CrO_3 быстрее реагирует со спиртами первичными. Такая разница в поведении этих окислителей была объяснена [5] различием в механизме реакции. Было высказано предположение, что с KMnO_4 сразу происходит отнятие водородных атомов от углерода спиртовой группы, а CrO_3 сначала образует сложный эфир. С этой точки зрения интересно было посмотреть, как действует на спирты перманганат в кислой среде, например, в присутствии серной кислоты. Здесь должна выделяться марганцевая кислота, она может даже дать марганцевый ангидрид. Следовательно, в этих условиях также вполне возможна этерификация, которая легче идет у первичного спирта, чем у вторичного.

В настоящей работе нами были взяты 9 предельных одноатомных спиртов с различными положениями гидроксила в молекуле, именно:

1. CH_3OH метиловый.
2. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ этиловый.
3. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ пропиловый первичный
4. $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ изопропиловый вторичный.
5. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ бутиловый первичный.
6. $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$ бутиловый вторичный.
7. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ бутиловый третичный.
8. $(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ изоамиловый первичный.
9. $(\text{CH}_3)_2\text{COH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ изоамиловый третичный.

Из спиртов многоатомных мы подвергли окислению:

10. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}_2\text{OH}$ этиленгликоль.
11. $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2\text{OH}$ глицерин.
12. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}(\text{OH}))_4\text{CH}_2\text{OH}$ сорбит

Определена скорость окисления этих соединений перманганатом калия с прибавлением H_2SO_4 ; концентрация всех трех реагирующих компонентов была 0.03 гр-мол на литр. Окисление вели при температуре 18° .

Метиловый спирт, гликоль и глицерин были окислены еще в нейтральном растворе той же концентрации. Производившееся через определенные промежутки времени оттитрование оставшегося активного кислорода дало следующие результаты:

Таблица 1
Относительная скорость окисления спиртов в нейтральном растворе

Наименование спирта	2%	10%	20%	30%	40%	Средняя относит. скорость
CH_3OH	1	1	1	1	1	1
CH_2OH-CH_2OH	16.6	22.8	30.4	37.2		26.7
$CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	120.0	107.0	160.0	211.3		149.6

Сравнение величин скорости реакции производилось по промежуткам времени, в течение которых тратился одинаковый процент активного кислорода. В таблице за единицу принята скорость окисления метилового спирта в кислой среде. Даны величины относительной скорости реакции для промежутков времени, соответствующих затрате 10, 20, 30 и 40% активного кислорода, и средние величины для всего интервала от 0 до 40%.

Таблица 2
Относительная скорость реакции

Окисленные спирты	Среды	10%	20%	30%	40%	Средн.
1. CH_3OH	нейтр.				0.058	
2. CH_3OH	кисл.	1	1	1	1	1
3. CH_3-CH_2OH	кисл.	50.0	46.0	51.5	64.6	53.1
4. $CH_3-CH_2-CH_2OH$	"	56.0	51.2	52.9	65.4	56.3
5. $CH_3-CHOH-CH_3$	"	5.3	3.7	2.2	2.2	3.3
6. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$	"	71.1	63.0	69.7	75.7	69.9
7. $CH_3CH_2-CHOH-CH_3$	"	3.8	3.2	3.4	4.4	3.7
8. $(CH_3)_3COH$	"	0.0011	0.0104	0.124	0.0167	0.01015
9. $(CH_3)_2CH-CH_2CH_2OH$	"	63.7	45.0	36.2	31.8	44.2
10. $(CH_3)_2COH-CH_2-CH_3$	"	0.0027	0.0242	0.0193	0.0213	0.017
11. $CH_2OH-CH_2CH_3$	нейтр.	2.4	2.0	2.0	2.3	2.2
12. CH_2OH-CH_2NO	кисл.	8.3	10.0	13.4	20.2	12.9
13. $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	нейтр.	11.5	10.1	11.5	14.8	11.9
14. $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$	кисл.	22.4	25.0	29.5	41.1	29.5
15. $CH_2OH(CHOH)_2CH_2OH$	"	925.0	273.8	271.7	344.0	453.6

Выводы

1. Сравнивая величины относительной скорости реакции, полученные для первичных, вторичных и третичных спиртов, мы видим, что с перманганатом в кислой среде пропиловый спирт реагирует в 11 раз быстрее изопропилового, а бутиловый в 17 раз быстрее соответствующего изобутилового. Если учесть то, что при окислении у первичного спирта уходят два водорода, а у вторичного только один, и уменьшить приведенные числа вдвое до 5.5 и 8, то все-таки большая активность в этих условиях первичной спиртовой группы остается несомненной. (См табл. 3).

Таким образом, опыт с перманганатом в кислой среде дал очень хорошее подтверждение предложенной теории окисления. Третичные спирты и здесь окислялись медленнее всех других, хотя разница оказалась меньше, чем при ведении реакции в щелочном [2] или нейтральном растворах.

Таблица 3

Зависимость скорости окисления от положения гидроксила в молекуле

Спирты	Средняя относит. скорость	Отношение
1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	57.7	11
2. $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	5.17	
1. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	72.2	16
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	4.4	
3. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	0.0036	
1. $\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	—	
2. $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	65.9	
3. $(\text{CH}_3)_2\text{COH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	0.017	

2. Числа таблицы 4 показывают, что у первичных спиртов скорость окисления несколько возрастает с увеличением длины цепи. То же наблюдалось в прежних работах.

Таблица 4

Влияние длины цепи

Спирты	Средн. относит. скорость
1. CH_3OH	1
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	54.2
3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	57.7
4. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	72.1
1. $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	5.17
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	4.4

Для вторичных спиртов отмечено небольшое убывание скорости реакции, например, у вторичного бутилового спирта по сравнению с изопропиловым, но экспериментальный материал слишком недостаточен, чтобы считать это общим правилом.

3. Таблица 5 дает отношение скоростей окисления гликоля и этилового спирта, глицерина и пропилового спирта в различных условиях.

Таблица 5

Отношение скоростей реакций к среде

Сравниваемые спирты	Нейтральн.	Щелочн.	Кислой
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и	2.2	8.7	0.21
$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$			
$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ и	2.2	10.0	0.47
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$			

Как видно из приведенных чисел, мы имеем для кислой среды совсем другие отношения, чем для нейтральной и щелочной. Очевидно, это объясняется той же разницей в механизме процесса. Чем больше в молекуле гидроксильных групп, тем сильнее расшатаны связи С и Н, а подвижность гидроксильных водородов в многоатомных спиртах, возможно, уменьшается. На это указывают, например, результаты определения электродвижущей силы реакции с натрием [5]. Шестиатомный спирт сорбит окисляется очень быстро. Вероятно, в его молекуле связи С и Н настолько расшатаны, что могут легко рваться при действии перманганата во всяких условиях.

4. К весьма интересным результатам приводит сравнение окисляемости одного и того же спирта в нейтральном, щелочном и кислом растворах. В таблице 6-й для каждого спирта принята за единицу скорость раскисления им перманганата в нейтральном растворе. Мы видим, что все первичные спирты с одним гидроксилем (кроме уклоняющегося метилового, который, строго говоря, нельзя считать первичным) в кислой среде реагируют с перманганатом в 3—4 раза быстрее, чем в щелочной, и раз в 40—70 быстрее, чем в нейтральной.

Спирты вторичные в присутствии кислоты реагируют раз в 5 медленнее, чем в щелочной, и лишь немного (в 2.5 раза) быстрее, чем в нейтральной. Многоатомные спирты, даже двухпервичный этиленгликоль, по характеру окисляемости ближе подходят к вторичным спиртам.

Таблица 6.

Относительная скорость реакций в среде			
Окисляемые соединения	Нейтр.	Щелочн.	Кисл.
1. CH_3OH	1	100	17
2. $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	1	20.5	60
3. $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	1	22	68
4. $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	1	12.5	2.5
5. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1	15.5	55.0
6. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	1	10	2
7. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	1		
8. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1	9	38
9. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1		
10. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1		5
11. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$	1		2.9
12. $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_4\text{CH}_2\text{OH}$	1		

В общем по величинам и отношениям скоростей реакции с перманганатом в различных условиях мы можем иногда довольно хорошо судить о строении спирта. Для одноатомных спиртов можно, например, вполне определенно сказать, находится ли гидроксил при первичном, вторичном или третичном звене. Не исключена возможность определения этим способом и формы углеродного скелета (изоамиловый спирт несколько отклоняется от спиртов с прямой цепью), но этот вопрос пока слишком мало затронут нашими исследованиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Тронов, А. А. Луканин и И. И. Павлинов.—Скорость окисления спиртов перманганатом калия. Ж. РХО, 59, стр. 1117—1193, 1927.
2. Б. В. Тронов и А. И. Кравченко.—Скорость окисления одноатомных спиртов предельного ряда перманганатом калия в щелочной среде. Труды ИГУ, 87, № 2, стр. 100—104, 1935.
3. Б. В. Тронов и А. А. Луканин.—Скорость окисления спиртов и эфиров перманганатом калия и хромовым ангидридом в различных условиях. ЖРХО, 59, стр. 1157—1172, 1927.
4. Б. В. Тронов, В. Ф. Удодова и М. И. Чижова.—Скорость окисления спиртов CrO_3 и HNO_3 в водных растворах. ЖРХО, 59, стр. 1149—1156, 1927.
5. Б. В. Тронов и Л. П. Кулев.—Определение активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием. ЖОХ, 4, стр. 197—202, 1934.