

Определение активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием

Целью настоящей работы является сравнение подвижности водорода в различных органических соединениях — методом определения электродвижущей силы, возникающей при реакциях этих соединений с металлическим натрием. Нами были испытаны соединения с подвижным водородом, в первую очередь и наиболее полно — спирты, затем — карбонильные соединения, дающие энольную форму и, предварительно испытаны некоторые углеводороды, амины, нитрилы и нитросоединения.

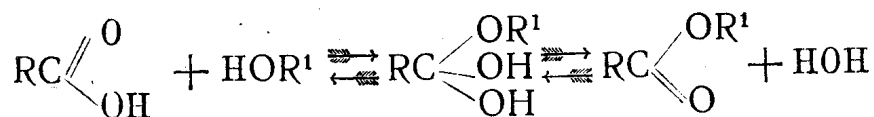
Из работ в этой области наиболее близкой к нашим исследованиям является работа: «Относительная подвижность гидроксильного водорода в некоторых спиртах»^{*}). Авторами измерялась скорость реакции спиртов с $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COCl}$. Опыты велись в эфирном растворе. Константа скорости вычислялась при конц. 1 мол. $\text{KOH} + 1$ мол. $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ в 1000 гр. эфира. Титрование, образующейся HCl производилось после предварительной обработки продуктов реакции на холоду — $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)$ водой и сероуглеродом (для извлечения органических веществ). Результаты, полученные авторами — представлены в следующей таблице:

№ № пп.	Формулы	К	№ № пп.	Формулы	К	№ № пп.	Формулы	К
1	CH_3OH	100	5	$\text{iC}_4\text{H}_9\text{OH}$	16,7	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	9,3
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	45,7	6	$\text{iC}_3\text{H}_7\text{OH}$	5,4	10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	21,6
3	$\eta\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	35,9	7	$\text{sC}_4\text{H}_9\text{OH}$	4,0	11	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	10,7
4	$\eta\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	40,2	8	$\text{trC}_4\text{H}_9\text{OH}$	1,46			

Таким образом, как в жирном, так и ароматическом рядах — авторами была констатирована периодичность активности. Бутиловый спирт оказался активнее пропилового, а фенилэтиловый спирт — активнее бензилового и фенилпропилового спиртов.

Реакция этерификации также является одним из косвенных методов определения активности гидроксильного водорода спиртов. Известно, что

толкование механизма этерификации и омыления, не раз выдвигавшиеся в литературе и лучше всего удовлетворяющее экспериментальным данным — соответствует схеме:



по которой спирт реагирует не водным остатком, а гидроокисильным водородом. Сравнивая, следовательно, скорости образования эфиров можно сравнить и подвижность водорода спиртов при этих реакциях.¹⁾

Предлагаемый нами метод заключается в следующем: в сосуд емкостью в «22,5 сс. погружались электроды-платина, в виде полого цилиндра и металлический натрий. Размер платиновой пластинки: ширина «40» мм., длина «66». Металлический натрий во избежание окисления выдавливался из стеклянного патрона в самый момент определения ЭДС и погружался в раствор испытуемого соединения. ЭДС определялись по шкале чувствительного гальванометра (Keiser Schmidt № 690) и вольтметра со шкалой до 2,5 в

Порядок опыта.

5 куб. сант. испытуемого вещества помещалось в сосуд А. В жидкость погружался платиновый электрод В. Из куска металлического натрия, толщиной 9 мм. вырезался стеклянным патроном С — цилиндр и при помощи стержня Д — выдавливался в сосуд с веществом. В момент погружения натрия в жидкость и отмечалась электродвижущая сила. Для того, чтобы сделать результаты сравнимыми и выравнивать сопротивления испытуемых веществ — последние брались в эквимолекулярных концентрациях в бензольном растворе. Октиловые спирты, как соединения с наибольшим молекулярным объемом, испытывались без растворителя, остальные соединения разбавлялись до 5 сс. бензолом, в количествах, соответствующих молекулярному весу октилового спирта. Т. е. навески некоторых спиртов, разбавленных до 5 сс. бензолом, выразились, например, следующими цифрами:

№№	Формула	Навеска в гр.	и т. д. по расчету на одинаковую концентрацию СН.
1	CH ₃ OH	1,120	Опыты ставились приблизительно в одинаковых температурных условиях (в пределах 18—20°C)
2	C ₂ H ₅ OH	1,610	
3	C ₃ H ₇ OH	2,100	
4	C ₄ H ₉ OH	2,590	
5	C ₈ H ₁₇ OH	3,430	

Т. е. теплота выделяющаяся при реакции с натрием, оказывала влияние на величину электродвижущей силы и, кроме того, образующийся алкоголь не давал возможности судить об истинной величине ЭДС основной

реакции, нами принимались в расчет только максимальные показания вольтметра в начале реакции. Всего нами было испытано «52» соединения. Из них более полно представлены спирты.

Жирного ряда:

Первичных	10
Вторичных	5
Третичных	2
Непредельн.	1

Аромат. ряда:

Первичных	3
Фенолов	4
Непред.	1
Циклических	1

Полученные результаты представлены в следующей таблице: Максимальная ЭДС для спиртов выражающ. в милливольт

№ пп.	Формула	ЭДС	№ пп.	Формула	ЭДС
1	CH_3OH	850	15	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHONCH}_2\text{CH}_3$	0,10
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	550	16	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	3,60
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	120	17	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHONCH}_3$	0,12
4	$\text{CH}_3\text{CHONCH}_3$	20	18	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	160
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	19	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	0,50
6	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	30	20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	15,20
7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHONCH}_3$	2,80	21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	8,3
8	$(\text{CH}_3)_2\text{CONCH}_3$	ЭДС нет	22	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	3,85
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	45	23	$\text{C}_5\text{H}_5\text{OH}$	30,0
10	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	15,20	24	Крезол (орто)	2,78
11	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	ЭДС нет	25	„ мета	8,70
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	20	26	„ пара	3,90
13	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHONCH}_3$	0,20	27	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	0,35
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	8,25			

Для всех приведенных здесь спиртов были поставлены также опыты определения электродвижущей силы без растворителя. Эти опыты дают менее сравнимые результаты, т.-е. концентрации гидроксильных групп здесь различны), но таким образом оказалось возможно сравнить спирты вовсе не дававшие ЭДС в бензольном растворе (третичные), а также исследовать гликоли не смешивающиеся с бензолом.

№ пп.	Формула	ЭДС в милли вольт	№ пп.	Формула	ЭДС в милли вольт
1	$\text{CH}_3\text{CHONCH}_3$	250	5	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$	0
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHONCH}_3$	45	6	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$	770,0
3	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHONCH}_2\text{CH}_3$	0,2	7	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$	1100,0
4	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_3$	4,8			

Кроме спиртов, в порядке предварительного опыта, нами были исследованы другие соединения, также дающие ЭДС при реакции с металлическим натрием.

Опыты ставились в аналогичных со спиртами условиях, т.е. в бензольном растворе и без растворителя.

В бензольном растворе:

№№ пп.	Формула	ЭДС	№№ пп.	Формула	ЭДС
1	$\text{CH}_3\text{CHONCOC}_2\text{H}_5$	120	9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,1
2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	0,59	10	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	0,8
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	4,10	11	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ пиррол	0,15
4	CH_3COSH_3	23	12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,0
5	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	7,4	13	CH_3CN	30,0
6	$\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{CH}_3$	9,8	14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	12,0
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}_3$	4,80	15	HCOOC_2H_5	1,8
8	Циклогексанон	2,50	16	$\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	250

Без растворителя:

№№ пп.	Формула	ЭДС	№№ пп.	Формула	ЭДС
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	110	12	$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$	2,7
2	CH_3COSH_3	390	13	$(\text{C}_8\text{H}_7)_2\text{NH}$	0
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	80	14	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$	0
4	$\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	13,0	15	CH_3CN	470,0
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}_2\text{CH}_3$	3,20	16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CN}$	20,0
6	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	25,0	17	HCOOC_2H_5	18,0
7	$\text{CH}_3\text{COSH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20,0	18	$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CHCl}$	2,75
8	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOSH}_3$	30,0	19	$(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2$	30,0
9	Циклогексанон	15,60	20	Индан	—
10	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	0,27	21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1,4
11	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	4,6	22	HCONH_2	1400,0

Полученные результаты дают возможность сделать следующие выводы:

I. В ряду предельных одноатомных спиртов:

С увеличением молекулярного веса—активность водорода убывает. У первых трех членов она убывает неравномерно, дальше гомологическая разница, в среднем, около 2.

II. Разветвление цепи (изобутиловый и изоамиловый) — уменьшает активность в 4 раза (пропиловый и изобутиловый; бутиловый и изоамиловый).

III. Вторичные спирты, в общем, раз в 20—30 менее активны, чем первичные (исключение — $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, который только в 6 раз менее активен, чем пропиловый). Объясняется это очевидно, тем, что пропиловый спирт при наименьшей длине цепи, более доступен к реакциям с гидроксильным водородом, чем все другие вторичные спирты.

IV. При вторичных, с разветвленной цепью, коэффициент ослабления активности приблизительно равен произведению соответствующих коэффициентов для спиртов вторичных и спиртов с разветвленной цепью.

V. У нормальных первичных спиртов нами также констатирована периодичность в изменении активности водорода. Но эта периодичность не так ясно выражена, как в опытах с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ ¹⁾. Активность с удлинением цепи непрерывно убывает, но разница между четным членом ряда и предыдущим не четным больше, чем с последующим нечетным (так пропиловый 120, бутиловый—60, амиловый—45).

Третичные.

I. Активность водорода ничтожно мала. К интересному выводу приводит сравнение результатов, полученных без растворителя. Третичный бутиловый спирт оказался значительно активнее третичного амилового. Это вполне соответствует тому, что триметилкарбинол с уксусным ангидридом, хотя и медленно, но реагирует, образуя сложный эфир, в то время, как диметилэтилкарбинол этим путем вовсе не удается этерифицировать²⁾.

Ароматические с гидроксилом в боковой цепи:

1. Активность их значительно меньше, чем у предельных спиртов с такой же цепью, несмотря на разбавление последних бензолом.

2. У ароматических спиртов констатирована периодичность в изменении активности водорода, в зависимости от длины цепи ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ — больше других).

3. С удлинением цепи—активность убывает.

Непредельные спирты.

1. Двойная связь увеличивает активность водорода в жирном ряду у спиртов с открытой цепью.

1) I. c. J. F. Norris, A. A. Ashdown

2) Б. Тронов и Н. Сибгатуллин: „О получении сложных эфиров действием уксусного ангидрида на спирты.

Спирты цикланового ряда.

1. Замыкание кольца почти не влияет на активность (гексилловый—циклогексанол—вторичный изогептиловый).

Фенолы.

1. Фенолы по своей активности приближаются к первичным предельным спиртам с таким же числом углеродных атомов (гексилловый и фенол, гептиловый и крезолы).

2. У крезолов активность меняется в таком порядке: мета > пара > орто. Мета-крезол (ЭДС—8,70)—весьма близок к первичному гептиловому (ЭДС—8,25) и бензиловому (ЭДС—8,30)—несмотря на то, что фенолы обладают определенным кислотным характером, которого нет у предельных и ароматических спиртов.

Таким образом, определенной зависимости между измеряемой нашим методом активностью и константой электролитической диссоциации спиртов—замечать не удастся. Повидимому, это приходится объяснить тем, что константа диссоциации определяется в водном растворе. Опыты растворения в щелочах делаются в таких же условиях. Мы же работали с бензольными растворами. Вода образует со спиртами комплексные соединения, активность водорода в которых должна быть сильно изменена.

Прочие соединения.

Альдегиды и кетоны.

Определенной зависимости между активностью альдегидов и кетонов и соответствующих им спиртов—нельзя констатировать.

Примеры: Пропионовый альдегид в 200 раз менее активен, чем пропиловый спирт. Бензойный альдегид в 2 раза менее активен, чем бензиловый спирт. Циклогексанон в 8 раз более активен, чем циклогексанол.

Ацетон и изопропиловый спирт почти равны. Метилпропилкетон и диэтилкетон раза в 3 активнее вторичного бутилового спирта.

Сравнение альдегидов с кетонами.

1. Ацетон в 40 раз активнее изомерного ему пропионового альдегида. С усложнением молекулы кетонов—активность медленнее падает, чем при спиртах.

Амины.

1. Из аминов проявляют активность только ароматические и гетероциклические, при чем, активность эта не всегда обуславливается подвижностью водородов при азоте.

¹⁾ В бензольном же растворе имеются комплексные агрегаты только из молекул спирта.

Нитросоединения.

1. Проявляют несколько большую активность, чем соответствующие амины.

Нитрилы.

1. Имеют, сравнительно, очень большую активность. Так ацетонитрил активнее ацетона. Бензилцианид—активнее даже бензилового спирта. Так как нитрилы при действии натрия—полимеризуются, то надо думать что ЭДС здесь возникает не благодаря замещению водорода на натрий, а соответствует реакции присоединения металла к азоту.

Сложные эфиры.

1. Наиболее активным оказался апетоуксусный эфир, как наиболее способный к энольной группировке. Он активнее, чем молочный эфир, где присутствует гидроксильная группа.