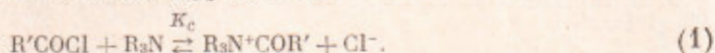


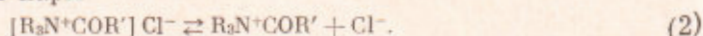
С. В. БОГАТКОВ, член-корреспондент АН СССР В. В. КОРШАК,
Т. И. МИТАЙШВИЛИ, В. А. ВАСНЕВ, С. В. ВИНОГРАДОВА, Е. М. ЧЕРКАСОВА

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИСТОГО БЕНЗОИЛА
С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ В РАСТВОРЕ

В настоящее время уже не вызывает сомнений тот факт, что третичные амины способны обратимо реагировать с хлорангидридами кислот, образуя ацил-аммониевые соли по уравнению



Высокой реакционной способностью этих солей обычно объясняют каталитическое действие третичных аминов в различных реакциях ацилирования, хорошо известное из кинетических исследований (¹⁻⁷). В то же время случаи прямых наблюдений ацил-аммониевых солей немногочисленны (^{8, 9}). Существует единственная работа Голечека (⁹), в которой кондуктометрическим методом были определены константы равновесия для реакции бромистого ацетила с четырьмя гетероциклическими аминами. При этом, по мнению Голечека, измеренные константы относились к процессу диссоциации ионной пары



Недавно появилась работа (⁷), в которой струйным методом были определены константы элементарных стадий процесса гидролиза хлористого ацетила в присутствии триэтиламина, которые дают значение K_c , равное 0,089, — величина удивительно большая.

Настоящее сообщение посвящено определению термодинамических констант равновесия (K_c^*) для реакции хлористого бензоила с пиридином и триэтиламином в ацетонитриле при 25°. Нами использован потенциометрический метод, основанный на прямом определении э.д.с. концентрационного элемента, составленного из двух хлоросеребряных электродов, один из которых был погружен в стандартный раствор с известной активностью ионов хлора a_1 , а другой — в исследуемый раствор, активность хлор-ионов в котором a_2 определялась из уравнения

$$E(\text{мв}) = 59 \lg a_1 / a_2 \quad (3)$$

В качестве стандартных растворов нами использовались растворы тетраэтиламмоний хлорида в ацетонитриле с концентрацией $m = 1,29 \cdot 10^{-2}$ и $1,29 \cdot 10^{-3}$ мол. на 1000 г *. Согласно данным (¹⁰), для этого электролита в ацетонитриле константа ассоциации равна ~ 25 , откуда степень диссоциации α составляет 0,796 и 0,963 соответственно. Коэффициенты активности γ были вычислены по формуле Дебая — Хьюкеля (4) (¹¹):

$$-\gamma = 1,64 \sqrt{J} / (1 + 0,485 d \sqrt{J}), \quad (4)$$

где $J = ac$, a — ионный радиус соли = 5 Å. γ оказались равными соответственно 6,715 и 0,882, откуда $a_1 = \gamma J = 7,55 \cdot 10^{-3}$ и $1,098 \cdot 10^{-3}$. В контрольном опыте э.д.с. элемента, составленного из этих двух растворов, равнялась 49 ± 1 мв, а э.д.с., вычисленная по формуле (3), была равна 49,5 мв. Адекватность значений э.д.с. подтверждала пригодность метода.

* Все расчеты проведены в шкале моляльности, т. е. в молях на 1000 г растворителя.

Результаты определения термодинамических констант равновесия взаимодействия хлористого бензоила с пиридином и триэтиламином в ацетонитриле при 25°

$m_{R_3N}^0$, моль/1000 г	$m_{C_6H_5COCl}^0 \cdot 10^4$, моль/1000 г	$a_1 \cdot 10^3$, моль/1000 г	E , мв	$a_2 \cdot 10^4$, моль/1000 г	$K_c^T \cdot 10^2$
Пиридин					
0,1345	16,8	7,55	99	1,58	12,4
0,336	16,8	7,55	89	2,31	10,9
0,219	18,3	1,098	41,5	2,17	13,3
0,207	11,5	1,098	49	1,61	12,7
Среднее *					12,3 ± 0,7
Триэтиламин					
0,222	17,2	7,55	114	0,88	2,1
0,440	19,3	7,55	106,5	1,17	1,7
0,238	6,15	7,55	124	0,60	2,7
0,1235	7,97	7,55	129	0,49	2,6
0,187	28,7	1,098	66	0,84	1,4
0,435	16,8	1,098	64	0,91	1,2
Среднее *					2,0 ± 0,5

* Для пиридина взято 4 опыта из 6, для триэтиламина 6 из 8. Остальные опыты дали несходящиеся результаты, по-видимому, из-за наблюдавшегося постепенного разрушения поверхности хлоросеребряных электродов.

Поскольку ацил-аммониевые соли чрезвычайно чувствительны к влаге воздуха, то во избежание гидролиза при измерении K_c , приготовление сухого ацетонитрила, раствора хлористого бензоила и смешение компонентов проводилось в описанной ранее (12) специальной цельнообойманной стеклянной установке под избыточным давлением аргона (50—60 мм рт. ст.). Реакционным сосудом установки служила термостатируемая при 25° измерительная ячейка, описанная ранее в [13], в которую погружались хлоросеребряные электроды, приготовленные электрохимическим нанесением слоя серебра на платиновую пластинку с последующим хлорированием (14).

Измерение потенциала производилось с помощью компенсационной схемы, составленной из потенциометра Р-307, ЛПУ-01, служившего в качестве усилителя, и нуль-гальванометра М 117/3. Чувствительность схемы ±0,2 мв, воспроизводимость ±1 мв. Так как в ходе измерений потенциал несколько менялся, что происходило, по-видимому, в результате диффузии и некоторого гидролиза, то значение E получали экстраполяцией на нулевое время и далее по формуле (3) определяли a_2 .

Поскольку тщательные исследования поведения различных электролитов в ацетонитриле, выполненные многими авторами (10, 15), показали, что четвертичные аммониевые соли с достаточно большими радикалами при азоте почти не ассоциированы в этом растворителе, то мы, в отличие от Голечека, полагали, что ионные пары в исследовавшемся нами растворе отсутствовали и существовало простое равновесие (1). Тогда

$$K_c^T = a_{Cl^-} a_{R_3N^+} / a_{C_6H_5COCl} a_{R_3N} \quad (5)$$

Так как концентрация ионов в растворе очень низкая (10^{-4} мол. на 1000 г), то коэффициенты активности мало отличаются от 1, и это позволяет без особой погрешности полагать, что $\gamma_{Cl^-} = \gamma_{R_3N^+} = \gamma_{C_6H_5COCl}$ и $\gamma_{R_3N} = 1$. Учитывая, что $m_{C_6H_5COCl}^0 \ll m_{R_3N}^0$ и $m_{Cl^-} = m_{R_3N^+} + m_{C_6H_5COCl}$, получаем: $a_{C_6H_5COCl} = m_{C_6H_5COCl}^0 - a_2$, $a_{R_3N} = m_{R_3N}^0$ и $a_{Cl^-} = a_{R_3N^+} + a_2$, откуда

$$K_c^T = a_2^2 / m_{R_3N}^0 (m_{C_6H_5COCl}^0 - a_2) \quad (6)$$

Вычисленные по (6) величины K_c^+ приведены в табл. 1. Из нее можно видеть, что K_c^+ для пиридина на порядок выше, чем для триэтиламина, несмотря на то что основность последнего выше на 5,5 порядков в воде (¹⁶) и на 6 порядков в ацетонитриле (¹⁷). Этот факт является прямым экспериментальным подтверждением неоднократно высказывавшегося предположения о том, что для взаимодействия хлорангидридов с третичными аминами наиболее существенными являются стерический и резонансный факторы, а основность играет второстепенную роль (^{2, 3, 5}). Это согласуется также и с кинетическими данными о значительно большей каталитической активности пиридина по сравнению с триэтиламином, что было установлено для реакций гидролиза хлорангидридов (⁶) и ацилирования аминов (³). Полученное нами значение K_c^+ для бензоилпиридиний хлорида в ацетонитриле весьма близко к $K_c = 0,7 \cdot 10^{-4}$, найденной Голечеком (⁹) для ацетилпиридиний бромиды в бромистом ацетиле и значительно меньше величины $K_c = 0,89 \cdot 10^{-4}$, полученной Ферштом и Дженксом (⁷) для ацетилпиридиний хлорида в воде. Связано ли это с большей полярностью воды или с экспериментальной ошибкой в (⁷), пока сказать трудно.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
30 III 1970

Московский институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Gold, S. L. Bafna, E. G. Jefferson, J. Chem. Soc., 1953, 4406, 4409; A. R. Butler, V. Gold, J. Chem. Soc., 1961, 4365; C. A. Bunton, N. A. Fuller, S. G. Perry, Tetrahedron Letters, № 14, 458 (1961); C. A. Bunton, J. H. Fendler, J. Org. Chem., 31, 2307 (1966); J. Koskikallio, Acta chem. scand. 17, 1417 (1963); W. E. Truce, P. S. Bailey, J. Org. Chem., 34, 1341 (1969). ² Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, Укр. хим. журн., 31, 67 (1965). 34, 1030 (1968); Журн. орг. хим., 4, 462 (1968); Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, В. А. Шатская, ЖОХ, 38, 1028 (1968). ³ Л. М. Литвиненко, А. И. Кириченко, ДАН, 176, 97 (1967). ⁴ С. В. Виноградова, В. А. Васнев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 1620. ⁵ В. И. Бажумина, С. В. Богатков и др., Журн. орг. хим., 5, 1421 (1969); С. В. Богатков, Л. Р. Калинина и др., Реакцион. способность орг. соед., 6, 678 (1969). ⁶ J. Ugi, F. Beck, Chem. Ber., 94, 1839 (1961). ⁷ A. R. Fersht, W. P. Jencks, J. Am. Chem. Soc., 91, 2125 (1969). ⁸ F. Clages, E. Zange, Lieb. Ann., 607, 35 (1957); R. C. Paul, S. L. Shadha, Spectrochim. acta, 22, 615 (1966); J. Holeček, J. Pavlík, J. Klík, Sb. vědeck. prací vysoké školy chem. technol. Pardubice, № 2, 123 (1964). ⁹ J. Holeček, ibid., № 1, 19 (1965). ¹⁰ P. Walden, E. J. Birr, Zs. Phys. Chem., 144, 293 (1929). ¹¹ J. F. Coetzee, J. J. Campion, J. Am. Chem. Soc., 89, 2513 (1967). ¹² С. В. Богатков, Е. М. Черкасова, ЖОХ, 39, 1864 (1969). ¹³ О. Г. Леванда, И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 233; М. Н. Варгафтик, О. Г. Леванда и др., Кинетика и катализ, 10, 1016 (1969). ¹⁴ J. G. Hornibrook, J. Am. Chem. Soc., 64, 513 (1942). ¹⁵ A. C. Harkness, H. M. Daggett, Canad. J. Chem., 93, 1215 (1965); D. F. Evans, C. Zawoyski, R. L. Kay, J. Phys. Chem., 69, 3878 (1965). ¹⁶ А. Альберт, Е. Сергент, Константы ионизации кислот и оснований, М.—Л., 1964. ¹⁷ J. F. Coetzee, G. R. Radmanabhan, J. Am. Chem. Soc., 87, 5005 (1965).