

и роданида аммония, индикатор — сульфат железа. Навеска сульфогалогенида составляла 0.02 М. В случае кондуктометрического метода — 0.002 М. Диоксан очищали по методу [20]. Константы скорости гидролиза рассчитывали по уравнению первого порядка и определяли как среднее из 12—16 измерений. Активационные параметры рассчитаны по уравнению Аррениуса. Оценка точности кинетических измерений производилась методом математической статистики [21] при надежности 0.95.

### Литература

- [1] Л. М. Литвиненко, В. А. Дадали, В. А. Савёлова, Т. И. Кричевцова, ЖОХ, 34, 3730 (1964). — [2] Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, А. М. Боровенский, Реакц. способн. орг. соед., 3, вып. 2, 93 (1966). — [3] А. Ф. Попов, В. И. Токарев, Реакц. способн. орг. соед., 9, 937 (1972). — [4] М. Н. Hoffman, J. Chem. Soc., 1965, 6253, 6762. — [5] Р. В. Визгерт, И. М. Тучапский, Ю. Г. Скрыпник, Реакц. способн. орг. соед., 11, 19 (1974). — [6] Н. К. Hall, J. Am. Chem. Soc., 78, 1450 (1956). — [7] R. Davis, J. Am. Chem. Soc., 84, 599 (1962). — [8] W. Pflug, U. Tonnellato, J. Am. Chem. Soc., 89, 3379 (1967). — [9] W. Pflug, K. Smith, J. Am. Chem. Soc., 92, 2731 (1970). — [10] E. Ciuffarin, L. Senatore, M. Isola, J. Chem. Soc., Perkin II, 1972, 468. — [11] Л. М. Литвиненко, В. А. Савелова, В. Е. Кочкалда, Реакц. способн. орг. соед., 2, вып. 4, 101 (1965). — [12] Л. М. Литвиненко, А. Ф. Попов, В. А. Савелова, Укр. хим. ж., 33, 57 (1967). — [13] R. E. Robertson, B. Rossal, Canad. J. Chem., 49, 1441 (1971). — [14] B. Rossal, R. E. Robertson, Canad. J. Chem., 49, 1451 (1971). — [15] S. Winstein, P. E. Klinedinst, G. C. Robinson, J. Am. Chem. Soc., 83, 885 (1961). — [16] В. М. Островская, Т. А. Марьяшкина. Методы получения химических реактивов и препаратов. ИРЕА, М., 22, 123 (1970). — [17] Р. В. Визгерт, Укр. хим. ж., 20, 272 (1954). — [18] G. Geiseler, P. Lane, Chem. Ber., 95, 867 (1962). — [19] А. Е. Качанко, Р. В. Визгерт, Реакц. способн. орг. соед., 3, вып. 3, 170 (1966). — [20] Препаративная органическая химия. Ред. Н. С. Вульфсон. Изд. «Химия», М., 160 (1964). — [21] Л. З. Румшиский. Математическая обработка результатов эксперимента. Изд. «Наука» (1971).

Поступило 6 VII 1974

Львовский  
политехнический институт,  
Донецкий  
политехнический институт

## ИССЛЕДОВАНИЕ АЦИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ И СПИРТОВ АЛКАНСУЛЬФОХЛОРИДАМИ В ПРИСУТСТВИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Р. В. Визгерт, Е. П. Панов, Ю. Г. Скрыпник,  
М. П. Стародубцева

При ацилировании спиртов и фенолов хлорангидридами сульфокислот в присутствии третичных аминов имеют место два каталитических потока — общесосновной и нуклеофильный, преобладание того или иного из них зависит от строения реагентов, основности катализатора и природы растворителя. При конкурирующем ацилировании фенола и его замещенных предпочтительно ацилируются фенолы с электроноакцепторными заместителями.

Несмотря на практическую важность процессов ацилирования спиртов и фенолов хлорангидридами сульфокислот [1], тонкие особенности процессов этерификации, особенно в присутствии катализаторов, изучены недостаточно [2]. В последнее время появились работы по изучению механизма ацилирования фенолов и спиртов хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии третичных аминов [3]. Показано, что в зависимости

от строения реагентов, третичного амина и условий проведения процесса может наблюдаться нуклеофильный или основной катализ или преобладание одного над другим.

Ранее при исследовании ацилирования сульфохлоридами установлено [4-7], что при синтезе эфиров сульфокислот [4, 6] и обесфенолировании сточных вод алкансульфохлоридами [5] в качестве акцептора HCl можно использовать аммиак, причем доля сульфида в продуктах реакции оказалась [7] существенно меньше, чем можно было предположить исходя из основностей реагентов (фенол, спирт, аммиак). Все это свидетельствует в пользу каталитического протекания процесса.

В настоящей работе на примере изучения конкурирующих реакций ацилирования смесей фенола и спиртов, фенола и его замещенных пентансульфохлоридом (ПСХ) в присутствии третичных аминов мы попытались установить влияние химической природы гидроксилсодержащего реагента, основности катализатора и природы растворителя на соотношение общее-основного и нуклеофильного катализа в процессе ацилирования.

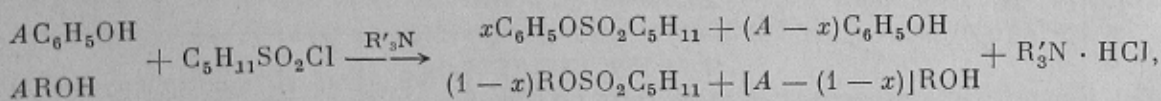
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и растворители очищены по описанным в литературе методикам, их константы соответствовали литературным данным, пентансульфохлорид (ПСХ) получен по методике [8]. Ацилирование проводили в термостатируемой колбе с боковым отростком при  $20 \pm 0.1^\circ$  по следующей методике: раствор фенола, спирта (или замещенного фенола) и третичного амина быстро смешивали с раствором ПСХ, начальная концентрация которого составляла 0.4 М. Через 1 час термостатирование прекращали, отделяли хлористоводородную соль амина и смесь анализировали на газожидкостном хроматографе ЛХМ-7А с программированным управлением, детектор пламенно-ионизационный, температура  $180^\circ$ , длина колонки 3 м, заполнена 5% силикона SE-30 на хроматоне N-AW, газ-носитель — гелий.

Поскольку в контрольных опытах суммарная конверсия ПСХ была близка к 100%, в большинстве случаев мы определяли лишь количество фенилпентансульфоната (ФПС) и алкилпентансульфоната. Каждый опыт проводили не менее 2 раз, при этом во всех случаях наблюдали совпадающие результаты.

### Обсуждение результатов

Ацилирование в избытке гидроксилсодержащих реагентов протекает по уравнению:



где  $x$  — степень превращения фенола,  $A \geq 1$ .

При проведении ацилирования в избытке гидроксилсодержащих реагентов можно допустить следующее равенство:

$$q = \frac{1-x}{x} = \frac{k_0 + m \cdot k'_c}{k_0 + m \cdot k''_c},$$

где  $k_0$  и  $k'_c$  — константы скорости некаталитической и каталитической реакции соответственно,  $m$  — количество третичного амина,  $k''_c$  — константа скорости ацилирования спирта или замещенного фенола,  $k'_c$  — константа скорости ацилирования фенола. Так как  $k_0 \ll k_c$  ( $k_{035^\circ} = 7.69 \cdot 10^{-5}$  при ацилировании метанола этансульфохлоридом и на порядок меньше при ацилировании фенола [9]), то величина  $q$  дает представление о соотношении скоростей ацилирования фенола и спирта (замещенного фенола).

На основании данных рис. 1 и табл. 1 можно заключить, что в случае применения для ацилирования (диоксан,  $A=1$ ) сильного основания (три-

Таблица 1

Результаты конкурирующего ацилирования фенола и метанола пентансульфохлоридом

Соотношение PhOH : CH <sub>3</sub> OH : амин : РСХ	Триэтиламин			Пиридин		
	состав продуктов ацилирования ФПС/МПС, * %	конверсия фенола, %	q	состав продуктов ацилирования ФПС/МПС, %	конверсия фенола, %	q
1 : 1 : 1 : 1	49.8/50.2	41.8	1.39	19.0/81.0	14.5	5.9
2 : 2 : 1 : 1	63.3/36.7	56.6	0.77	35.5/64.5	28.4	2.52
2.5 : 2.5 : 1 : 1	70.0/30.0	62.9	0.59	41.2/58.8	34.0	1.95
4 : 4 : 1 : 1	79.3/20.7	73.8	0.35	54.5/45.4	48.0	1.08
6 : 6 : 1 : 1	79.5/20.5	74.0	0.35	63.0/37.0	55.3	0.81

Примечание. МПС — метилпентансульфонат, ФПС — фенилпентансульфонат.

Таблица 2

Влияние основности катализатора на конверсию фенола при ацилировании реакционной смеси (соотношение PhOH : CH<sub>3</sub>OH : амин : РСХ равно 2.5 : 2.5 : 1 : 1)

Катализатор	pK <sub>a</sub> (H <sub>2</sub> O)	Состав продуктов ацилирования ФПС/МПС, %	Конверсия Фенола, %	q
Трибутиламин	11.23	74.0/26.0	67.0	0.49
Триэтиламин	10.87	70.0/30.0	62.9	0.59
Пиридин	5.23	41.2/58.8	34.0	1.95
Трибензиламин	8.2	7.7/92.3	5.8	15.6
Диэтиламин	11.25	63.3/36.7	56.0	0.77
Пиперидин	11.20	60.0/40.0	51.9	0.93
Аммиак	9.25	60.2/39.8	52.4	0.91

этиламина) конверсии фенола и метанола оказываются близкими и даже конверсия метанола несколько превышает конверсию фенола, однако с увеличением избытка гидроксилсодержащих реагентов конверсия фенола резко повышается и при 3—4-кратном избытке (A=3—4) конверсия и величина q достигают постоянного значения.

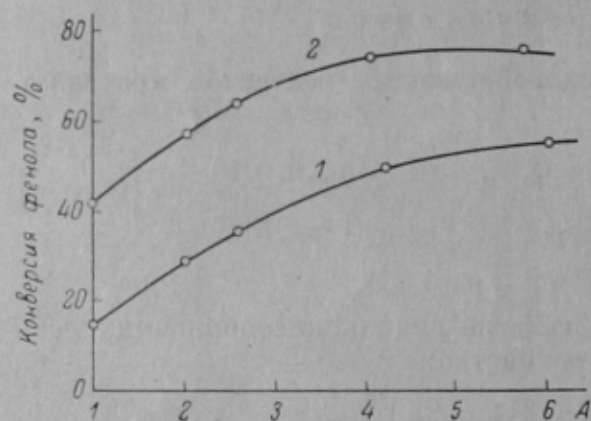
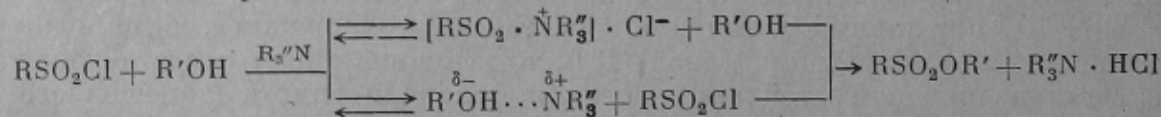


Рис. 1. Зависимость конверсии фенола в фенилпентансульфонат от концентрации гидроксилсодержащих реагентов (A) в реакционной смеси.

1, 2 — в присутствии пиридина и триэтиламина соответственно. Мольное соотношение фенол : метанол : амин : пентансульфохлорид приведено по данным табл. 1.

В случае пиридина, более слабого основания (pK<sub>a</sub> 5.23), вплоть до соотношения 4 : 4 : 1 : 1 (табл. 1) преобладает конверсия метанола, т. е. нуклеофильный катализ. При увеличении в реакционной смеси фенола и спирта величина q непрерывно уменьшается, что свидетельствует о постоянном увеличении вклада общего основного катализа.



Большое влияние на соотношение нуклеофильного и общесосновного потока оказывает основность третичных аминов (табл. 2). С увеличением

основности амина конверсия фенола начинает преобладать в реакции ацилирования, по-видимому за счет преобладания общесосновного катализа. При наличии нуклеофильного катализа стерические препятствия в третичных аминах [1, 2] должны привести к снижению скорости ацилирования, а выход фенилпентансульфоната в случае пиридина должен быть значительно выше, чем в случае третичных аминов.

Однако мы наблюдаем обратную картину — в присутствии пиридина выход фенилпентансульфоната снижается в 2 раза, что свидетельствует также в пользу общего основного катализа. Дополнительное пространственное экранирование азота в случае трибензиламина приводит к резкому снижению конверсии фенола.

На конкурирующую конверсию фенола и метанола значительное влияние оказывает природа растворителя, его склонность к физической или химической сольватации (табл. 3).

Таблица 3

Влияние природы растворителя на относительную реакционную способность фенола и метанола при ацилировании ПСХ в присутствии триэтиламина

(мольное соотношение фенол : метанол : триэтиламин : ПСХ равно 1 : 1 : 1 : 1)

Растворители	Диэлектрическая постоянная, $\epsilon$	Хроматографический состав ФПС/МПС, %	Конверсия фенола, %	$\eta$
Гексан	1.9	85.0/15.0	80.5	0.24
Бензол	2.38	84.5/15.5	80.0	0.25
Четыреххлористый углерод	2.29	83.3/16.7	78.3	0.28
Ацетон	20.70	67.5/32.5	60.0	0.67
Эфир	4.5	66.5/33.5	59.0	0.69
Диоксан	2.21	49.8/50.2	41.8	1.39

В гексане, бензоле, четыреххлористом углероде — апротонных растворителях — в основном создаются благоприятные предпосылки для протекания реакции по схеме общесосновного катализа. В растворителях, способных образовывать водородные связи (эфир, диоксан), конверсия фенола значительно уменьшается за счет того, что устойчивость комплекса спирт—амин (ионной пары  $RO^- \cdot \dot{N}HR_3$ ) уменьшается, в связи с этим снижается доля основного катализа и увеличивается возможность протекания реакции по типу нуклеофильного катализа. При ацилировании в диоксане преобладает нуклеофильный катализ.

Существенное влияние на выход продуктов при конкурирующем ацилировании спиртов оказывает природа спиртов (табл. 4).

Таблица 4

Конкурирующее ацилирование фенола и спиртов при соотношении  $PhOH : ROH : NEt_3 : ПСХ$ , равном 2.5 : 2.5 : 1 : 1

ROH	$pK_a$	Состав продуктов ацилирования ФПС/МПС, %	Конверсия фенола, %	$\eta$
$CH_3OH$	15.5	70/30	62.9	0.59
$C_2H_5OH$	15.9	87/17	79.5	0.26
$C_3H_7OH$	16.0	81.3/18.7	80.0	0.25
$C_4H_9OH$	—	83.0/17.0	81.7	0.22
$C_8H_{17}OH$	16.0	80.2/19.8	82.4	0.21
$CH_2=CHCH_2OH$	—	80.3/19.7	77.5	0.29
$ClCH_2CH_2OH$	14.31	74.2/25.8	73.0	0.37
$CH \equiv CCH_2OH$	13.55	73.5/26.5	70.0	0.43

С увеличением длины алкильной цепи в спиртах конверсия фенола вначале резко увеличивается, а затем практически не изменяется. С увеличением кислотности спирта конверсия фенола снижается (табл. 4).

При переходе от конкурирующего ацилирования спиртов и фенола к фенолу и его замещенным влияние  $pK_a$  фенолов заметно сказывается на соотношении нуклеофильного и общесосновного катализа (табл. 5).

Таблица 5

Результаты конкурирующего ацилирования фенолов  $C_6H_4OH$  при стехиометрическом соотношении реагентов  $C_6H_4OH : XC_6H_4OH : NEt_3 : PSX$

X в $C_6H_4OH$	$pK_a$ ( $H_2O$ )	$pK_a$ (ДМСО)	Состав продуктов ацилирования ФПС/ХФПС, %	Конверсия фенола, %	$q$
2,4-Cl <sub>2</sub>	4.07	—	24.2/75.8	28.6	2.50
4-NO <sub>2</sub>	7.15	10.1	29.4/70.6	33.3	2.03
4-Cl	9.38	12.7	37.5/62.5	40.8	1.45
4-OMe	10.21	14.7	38.0/62.0	41.0	1.44
4-Me	10.14	14.4	46.3/53.7	47.8	1.09
4- <i>t</i> -Bu	10.23	13.9	46.4/53.6	51.9	0.93
2-Me	10.28	—	64.2/35.8	65.5	0.53
3-Me	10.01	—	57.4/42.6	59.0	0.69
3-Cl	9.02	—	34.9/65.1	38.1	1.62
2,4-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	4.11	—	58.0/42.0	50.5	0.98

С ростом кислотности замещенных фенолов конверсия незамещенного фенола снижается особенно в случае 2,4-дихлорфенола, т. е. чем кислее фенол, тем легче протекает ацилирование. Поэтому электроакцепторные заместители в феноле благоприятствуют, а электронодонорные — замедляют реакцию.

На основании величин  $q$  (табл. 5), полученных при изучении конкурирующего ацилирования фенола и его пара- и мета-замещенных нами

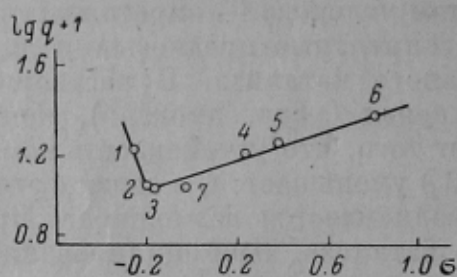


Рис. 2. Зависимость  $\lg q$  от констант заместителей  $\sigma$  в реакции ацилирования замещенных фенолов пентансульфохлоридом.

1 — 4-CH<sub>3</sub>O, 2 — 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 — 4-CH<sub>3</sub>,  
4 — 4-Cl, 5 — 3-Cl, 6 — 4-NO<sub>2</sub>, 7 — 3-CH<sub>3</sub>.

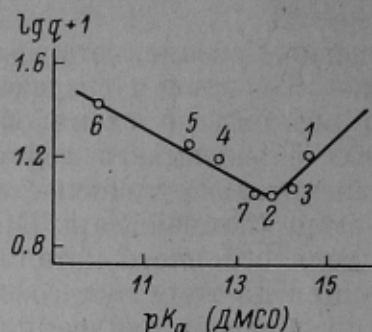


Рис. 3. Зависимость  $\lg q$  от  $pK_a$  фенолов в реакции ацилирования фенолов пентансульфохлоридом.

1 — 4-CH<sub>3</sub>O, 2 — 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 — 4-CH<sub>3</sub>, 4 — 4-Cl, 5 — 3-Cl,  
6 — 4-NO<sub>2</sub>, 7 — 3-CH<sub>3</sub>.

вычислены параметры корреляционного уравнения, показывающие зависимость величины  $q$  от констант заместителей  $\sigma$  в соответствии с уравнением  $\lg q = \rho\sigma$ . Графическое построение  $\lg q - \sigma$  (рис. 2) и  $\lg q - pK_a$  фенолов (рис. 3) дает ломаную линию, последнее показывает, что механизм ацилирования в значительной мере определяется химической природой исходных реагентов.

Увеличение реакционной способности с ростом кислотности [10] фенолов указывает на то, что реакция протекает по схеме общесосновного катализа. При переходе от более кислых фенолов к менее кислым начинает преобладать процесс нуклеофильной атаки амина на серу сульфогрупп. Для орто-замещенных фенолов характерна низкая реакционная способность.

## Литература

- [1] Ф. Азингер. Химия и технология парафиновых углеводородов, М. (1959); Ч. Сьютер. Химия органических соединений серы, М. (1949). — [2] O. Rogne, J. Chem. Soc., 1970B, 727; 1971B, 1334. — [3] С. В. Виноградова, В. Н. Васнев, В. В. Коршак, А. В. Васильев, Ю. И. Перфилов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2138; В. В. Коршак, В. Н. Васнев, С. В. Богатков, А. И. Тарасов, С. В. Виноградова, Реакц. способн. орг. соед., 10, 375 (1973). — [4] В. М. Костюченко, М. Т. Митрофанов, Е. П. Панов, Р. Ш. Френкель, И. С. Курьянова, Авт. свид. 216708 (1968); Бюлл. изобр., № 15 (1968). — [5] В. М. Костюченко, М. Т. Митрофанов, Е. П. Панов, Е. В. Гафурова, Авт. свид. 220153 (1968); Бюлл. изобр., № 19 (1968). — [6] В. М. Костюченко, Е. П. Панов, Р. Ш. Френкель, Л. И. Раткевич, Авт. свид. 299506 (1969); Бюлл. изобр., № 12 (1969). — [7] В. М. Костюченко, А. И. Гершенович, Е. П. Панов, А. Я. Куклинский, В. А. Пушкина, ЖПХ, 46, 588 (1973). — [8] В. Johnson, I. Douglass, J. Am. Chem. Soc., 61, 2548 (1939). — [9] R. Foop, A. Hamblly, Austral. J. Chem., 24, 713 (1971). — [10] Р. В. Визерт, И. М. Оздровская, Реакц. способн. орг. соед., 3, № 2, 16 (1966).

Поступило 8 XII 1974

Журнал органической химии  
том XI, вып. 9 (1975)

УДК 547.291/541.127

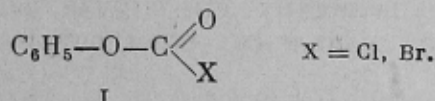
## К КИНЕТИКЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРИЛГАЛОГЕНФОРМИАТОВ С АРИЛАМИНАМИ

Л. М. Литвиненко, А. С. Савченко, Л. Я. Галушко

Изучена кинетика взаимодействия фенолхлорформиата с анилином в бензоле при температуре 25, 35 и 45°, в нитробензоле при 25°, а также фенолбромформиата в бензоле при 25°. Показано, что реакция ускоряется при возрастании полярности среды, изменении природы уходящей группы ацилирующего агента от Cl к Br. Высказаны предположения относительно механизма исследуемой реакции.

В предыдущей работе [1] изложены результаты по изучению кинетики взаимодействия между замещенными в ароматических ядрах арилхлорформиатами и ариламинами в бензольном растворе. При этом найдены закономерности, связывающие скорость протекания процессов с изменением структурных факторов. Было показано, что наличие мостикового атома кислорода между арильным ядром и группой СОСl вносит определенную специфику в реакционную способность арилхлорформиатов по сравнению с аналогичными ароилхлоридами.

Настоящее сообщение содержит материал, дополняющий выводы первой статьи. В частности, нами сравнены данные по реакционной способности фенолгалогенформиатов (I), различающихся природой уходящего, в ходе реакции атома галогена.



Кроме того, изучено влияние температуры и изменения полярных свойств растворителя (переход от бензола к нитробензолу) на скорость рассматриваемых превращений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Бензол [2], нитробензол [3], анилин, *m*-нитроанилин [4] и фенолхлорформиат [1] очищали по описанным методикам.

Фенолбромформиат получали из соответствующего фенолхлорформиата и ацетилбромида. Найдено %: С 84.10; Н 5.12; Br 79.86. C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>BrO<sub>2</sub>.