

Скорость окисления аминов перманганатом калия в различных условиях.

Статья 2-я ¹⁾.

В настоящей работе изучено окисление следующих аминов:
 CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, $\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---NH}_2$, $(\text{CH}_3\text{---CH}_2)_2\text{NH}$,
 $(\text{CH}_3\text{---CH}_2)_3\text{N}$, $(\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2)_3\text{N}$,
 $(\text{CH}_3\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2)_2\text{NH}$,



Алкалоиды: хинидин, пиперин, конинин, атропин, хинин, бруцин, кофеин, никотин, морфин, кодеин, цинхонин.

Условия опыта были в общем такие же, как в предыдущей работе. Амины и окислитель брались в эквимолекулярных количествах. Концентрация перманганата была несколько больше (0,05 мол. на литр). Температура опытов 18—20°.

Окисление велось:

- 1) В слабо кислой среде с прибавлением на молекулу амина 1 мол. серной кислоты (образование кислой соли);
- 2) В почти нейтральной среде с прибавлением на молекулу амина $\frac{1}{2}$ молекулы серной кислоты (средняя соль);
- 3) Без прибавления кислот или щелочей (щелочная среда, создаваемая самим амином).
- 4) В сильно щелочном растворе с прибавлением 1 мол. NaOH.

Продукты реакции не изучались. По литературным данным, действие перманганата калия на амин ведет к расщеплению последнего; азот выделяется в виде аммиака, углеводородные остатки дают альдегиды и кетоны²⁾.

Многую произведено измерение скорости реакции путем оттитрования оставшегося, через определенные промежутки времени окислителя.

¹⁾ 1-я статья см. Б. В. Тронов и Л. С. Никонова Ж.Р.Ф.Х.О. т. XI стр. 541—549.

²⁾ O. Wallach L. Claisen Ber. 8, 1237 (1375) (Haas Rec. tr. ch. P.—B.) 14, 166 (1895).

Результаты опытов:

Табл. 1. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$

Продолжит. опыта в мин.	1 1/2	2 1/2	4	6	9	12	15	28	40
% раскисления KMnO_4	2,5	4,35	7,69	12,35	20,5	29,4	37,22	47,48	52,18

Табл. 2. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Время в мин.	1,5	2,08	2,75	3,1	4,3	6	9	14,5	23	30
%	0,63	15,04	19,78	24,79	28,07	32,18	35,9	42,11	48,4	52,68

Табл. 3. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + 1 \text{ м. } \text{H}_2\text{SO}_4$

Время в час. 1128

0,01

Табл. 4. $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + 1/2 \text{ м. } \text{H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	650	1035	1567	1865
%	0,4	1,6	2	2,91

Табл. 5. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$

Время в сек.	13	40	71	103	138	3 м.	4 м.	5,5 м.	8 м.
%	17,5	21,6	26	30,4	34,2	38,4	42,4	46,4	51

Табл. 6. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Время в сек.	15	20	40	90	120	160
%	15	28	40,1	49,6	54,8	59,2

Табл. 7. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + 1 \text{ м. } \text{H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	1	739	1392	1729	2010	2546
%	0,8	4	7,6	9,5	11,1	15,8

Табл. 8. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + 1/2 \text{ м. } \text{H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	643	1195	1532	1651	1704
%	2,4	5,6	8,8	10,5	12

 $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$

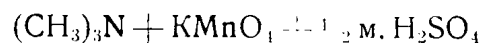
При смешении реагирующих компонентов сразу появляется зеленая окраска, которая очень быстро переходит в бурую (KMnO_4 раскисляется приблизительно 50% в минуту).



Триметиламин в водном растворе окисляется мгновенно; через 5 секунд раствор принимает уже бурю окраску, перескакивая зеленый цвет.

Табл. 9. $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{KMnO}_4 + 1 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	42	69	140	168	280	431
%	3,3	5	11,5	14	23	39



В 10 сек. происходит раскисление перманганата до бурого цвета, перескакивая зеленый.

Табл. 10. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$

Время в сек.	30	60	95	120	150	180	220	320
%	3,39	8,3	12,6	15,2	18,6	21,1	24,1	32,2

Табл. 11. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Время в сек.	29	60	105	175	210	250	285	330
%	2,8	8,2	15,4	26,4	30,4	34,3	37,7	42,5

Табл. 12. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + 1 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	1083	1370	1660	1903
%	5	10,2	15	19,1

Табл. 13. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)\text{NH}_2 + \text{KMnO}_4 + 1/2 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	652	1082	1220	1899
%	1,7	3,36	4,3	8,4

Табл. 14. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$

Время в сек.	20	30	50	75	130	170	210
%	20	29,83	38,6	43,5	49,5	52,1	54,6

Табл. 15. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Время в сек.	12	33	54	90	113
%	25	36,93	46,06	55,18	57,6

Табл. 16. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + 1 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	193	540	744	860
%	1,6	11	21	28,6

Табл. 17. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{NH} + \text{KMnO}_4 + 1/2 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	187	520	616	714	982	1125
%	1,7	5,1	7,41	9,58	15,5	23,33

Триэтиламин в присутствии щелочи окисляется очень быстро. Через 15 сек. после добавления окислителя раствор принимает уже бурю окраску. В водном же растворе окисление происходит еще быстрее: только на одну секунду появляется зеленое окрашивание раствора, моментально переходящее в бурое.

Табл. 18. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3\text{N} + \text{KMnO}_4 + 1 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	3	27	98	117	162	172	214
%	0,5	2,5	15,1	18,5	31,1	35	50

Табл. 19. $(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3\text{N} + \text{KMnO}_4 + 1/2 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	20	44	50	70	97	117
%	3,78	8,4	10,1	20	39,3	56

Табл. 20. Дипропиламин + $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$

Время в сек.	10	30	55	90
%	31,58	44,1	50	54,1

Табл. 21. Дипропиламин + $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Время в сек.	10	35	60
%	29	52,5	58

Табл. 22. Дипропиламин + $\text{KMnO}_4 + 1 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	24	61	95	115	126
%	3,2	10	17	23,7	28

Табл. 23. Дипропиламин + $\text{KMnO}_4 + 1/2 \text{ м. H}_2\text{SO}_4$

Время в час.	71	122	168	194	215
%	5	14,5	24,2	40,1	51,6

Табл. 24. Трипропиламин + KMnO_4 + NaOH

Время в сек.	12	62	155	240
%	6,33	19,16	32,5	44,16

Табл. 25. Трипропиламин + KMnO_4 + H_2O

Время в сек.	25	46	70	120	150	240
%	5	13,3	22	37,5	45	57,5

Трипропиламин в присутствии серной кислоты окисляется медленнее. В 30 мин. раскисление перманганата произошло на 50%. Скорость окисления с 1 м. H_2SO_4 и с $1/2$ м. почти одинакова. Промежуточное титрование провести оказалось чрезвычайно затруднительно. вследствие образования крупинок смолистого вещества, сильно окрашенного иодом.

Табл. 26. Диизоамиламин + KMnO_4 + NaOH
(Диизоамиламин плохо растворяется в щелочи).

Время в сек.	32	70	110	150	135	270	360	600
%	3,25	12,5	16	20,8	24,16	26,66	27,5	40

В воде $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{NH}$ также растворяется очень плохо.

Полное раскисление перманганата до бурого цвета произошло в 8 минут. В сернокислой среде амин окисляется медленнее. Но вследствие выпадения смолистых крупинок вещества, сильно окрашенного иодом, титрование оказалось затруднительным. Удалось полностью оттитровать только одну пробу, взятую через 8 м. 30 с.; это дало 17,5%.

Табл. 27. Бензиламин + KMnO_4 + NaOH

Время в сек.	9	27	48	90	180
%	16,66	24,6	31,7	45	52

Табл. 28. Бензиламин + KMnO_4 + H_2O

Время в сек.	8	15	35	70	120
%	13,1	24,17	34,17	37,6	38,3

Табл. 29. Бензиламин + KMnO_4 + 1 м. H_2SO_4

Время в час.	1	2	4	5,5	7,2	9
%	4,03	6,7	15,4	25,2	34,1	42,8

Табл. 30. Бензиламин + KMnO_4 + $1/2$ м. H_2SO_4

Время в час.	2	4	5,30
%	4,2	9,1	13

Табл. 31. Метилгексаметиленамин 1,3 + KMnO_4 + NaOH

Время в сек.	30	63	90	120	180	300
%	12,5	19	23,7	28,25	37,25	52,33

Табл. 32. Метилгексаметиленамин 1,3 + KMnO_4 + H_2O

Время в сек.	13	33	55	90	120	180
%	7	15,83	23,67	33,33	37,1	44,16

Табл. 33. Метилгексаметиленамин + KMnO_4 + 1 м. H_2SO_4

Время в мин.	12	50	85	172	228
%	0,84	4,62	8,82	19,41	26

Для алкалоидов не привожу цифровых данных, так как они окислялись слишком быстро, чтобы в принятых условиях опытов могла быть измерена скорость.

Константы скорости реакции не вычислялись. Следующие сводные таблицы содержат относительные величины скорости, вычисленные по промежуткам времени, в течение которых расходуется одинаковый процент активного кислорода.

За единицу принята скорость реакции: Метиламин + KMnO_4 + $\frac{1}{2}$ м. H_2SO_4

Табл. 34. Относительная скорость реакции аминов с KMnO_4

Названия или формулы аминов	KMnO_4 + + NaOH	KMnO_4	KMnO_4 + 1 м. H_2SO_4	KMnO_4 + $\frac{1}{2}$ м. H_2SO_4
CH_3NH_2	$6,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^6$	0,01	1
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^6$	3,39	3,44
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$1,1 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^7$	38	$5,8 \cdot 10^6$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$2,4 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^6$	4,7	2,8
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$1,5 \cdot 10^6$	$2,6 \cdot 10^6$	13,5	9,2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$7,7 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^7$	89	155
Дипропиламин	$2,7 \cdot 10^6$	$3,9 \cdot 10^7$	113	71
Трипропиламин	$6,5 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^5$	$4,6 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^4$
Диамиламин	$3,1 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$	7155	—
Вензиламин	$1,4 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^6$	2334	$1,5 \cdot 10^4$
Метилгексаметиленамин 1,3	$4,7 \cdot 10^5$	$7,0 \cdot 10^5$	3935	—

Табл. 35. Влияние кислой или щелочной среды на скорость окисления.

	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$(\text{CH}_3-\text{CH}_2)_3\text{N}$	Диизоамиламин	Вензиламин	Метилгексаметиленамин 1,3
H_2SO_4 1 м.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
H_2SO_4 1/2 м.	100	1	$1,5 \cdot 10^5$	0,6	0,68	1,7	0,62	0,83	—	6,4	—
H_2O	$1,5 \cdot 10^{10}$	$5,6 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^4$	$1,9 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^5$	11,1	20	119,4	178
NaOH	$6,5 \cdot 10^6$	$5,7 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^4$	14	13,6	693	116

Табл. 36. Влияние природы радикала на скорость окисления в различных условиях.

Названия аминов	H_2SO_4 1 м.	1/2 м. H_2SO_4	H_2O	NaOH
1. Метиламин	1	1	1	1
2. Этиламин	170	2,8	0,17	3,8
3. Вензиламин	$2,3 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^4$	18,5	22
4. Метилгексаметиленамин 1,3	$3,9 \cdot 10^5$	—	0,47	7,2
1. Диметиламин	1	1	1	1
2. Диэтиламин	4	2,7	1,4	7,6
3. Дипропиламин	33,3	20	20,5	14,2
4. Диизоамиламин	2110	—	0,07	1,6
1. Триметиламин	1	1	1	1
2. Триэтиламин	2,3	0,00003	2	0,67
3. Трипропиламин	1214	0,006	0,044	0,57

Табл. 37. Влияние числа радикалов на скорость окисления аминов в различных условиях.

Названия аминов	H_2SO_4 1 м.	H_2SO_4 1/2 м.	H_2O	NaOH
1. Метиламин	1	1	1	1
2. Диметиламин	339	3,4	1,2	3
3. Триметиламин	3800	$5,8 \cdot 10^5$	7,7	1,8
1. Этиламин	1	1	1	1
2. Диэтиламин	2,8	3,3	10	6
3. Триэтиламин	19	55	87	3,1
1. Дипропиламин	1	1	1	1
2. Трипропиламин	408	542	0,013	0,23

Из последних сводных таблиц можно сделать следующие выводы:

I. Влияние кислой или щелочной среды (табл. 35).

Во всех достоверных опытах (за исключением тех, где вещество плохо растворяется и титруется) легче всего окисление идет в водной среде без прибавления кислот или щелочей. Немного труднее амины окислялись в присутствии NaOH и значительно труднее шло окисление с прибавлением одной или полмолекулы серной кислоты. Исключение представляет триметиламин, который с полмолекулой серной кислоты окисляется почти так же быстро, как в водной среде, может быть это объясняется большей щелочностью триметиламина. Полмолекулы серной кислоты вообще должны давать нейтральные соли, но при сильных основных свойствах амина возможна несколько щелочная реакция.

II. Влияние природы радикала (табл. 36).

Отношение скоростей окисления различных радикалов зависит от реакции среды; в кислом и нейтральном растворах (в виде нейтральной соли, т. е. с $\frac{1}{2}$ м. H_2SO_4) радикалы располагаются в порядке возрастающей скорости окисления амина в такой ряд: метил, этил, пропил, изоамил, бензил, метилциклогексил.

В щелочной среде ряд, в общем, такой же, но с некоторыми исключениями. Амины с этильными радикалами в некоторых случаях окислялись медленнее соответствующих метиламинов.

III. Влияние числа радикалов (табл. 37).

В кислой среде увеличение числа радикалов во всех случаях ускоряло окисление. В щелочном растворе опять наблюдались исключения, особенно если вычислить окисляемость на один радикал, тогда, напр., для метиламинов в присутствии aOH! получаются следующие цифры:

Число радикалов	1	2	3
Окисляемость на 1-CH ₂	1	1,5	0,6

IV. Все изученные алкалоиды окислялись (в виде соли) значительно быстрее простых аминов. Растворявшиеся просто в воде реагировали чрезвычайно быстро.
