

**СКОРОСТЬ ОКИСЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ И АММОНИЕВЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ**

ЛУТКОВА В. И.

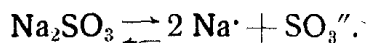
В предыдущих работах по определению скорости окисления органических соединений было отмечено, что для некоторых аминов скорость взаимодействия с перманганатом особенно сильно зависит от нейтральной, кислой или щелочной реакции среды. Так, амины предельного ряда очень медленно реагируют с марганцевокислым калием в присутствии кислот [4] и значительно быстрее—в щелочной среде; как показывает приводимая таблица, разница доходит до 10^6 (для метиламина). У пиридина, наоборот, скорость окисления в щелочном растворе очень мала, в нейтральной или кислой—сильно возрастает [5]. В некоторых случаях влияние среды незначительно—таковы амины ароматического ряда [6].

Таблица 1

№ № пп	Амины	Отношение скоростей реакции в среде			
		Свободные амины	Щелоч. среда	Соль	Сильно кис- лая среда (избыток)
1	CH_3NH_2	$1.5 \cdot 10^6$	$6.5 \cdot 10^4$	1	0.01
2	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	$1.9 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^5$	3	3.39
3	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$1.1 \cdot 10^7$	$1.1 \cdot 10^6$	$5.8 \cdot 10^6$	38
4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$2.6 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^5$	2.8	1.7
5	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$2.6 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^6$	9.2	13.5
6	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	$2.3 \cdot 10^7$	$7.7 \cdot 10^5$	155	89
7	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	4	1	74	

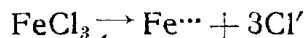
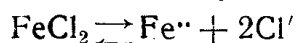
Как показывает таблица 1, скорость окисления от реакции среды весьма различна, в зависимости от природы амина, и, очевидно, должна обуславливаться несколькими причинами. Из структурных и электронных факторов на скорость реакции могут влиять:

1. Электрическое состояние окисляемого вещества и окислителя. В процессе окисления-восстановления происходит переход электронов от одного вещества (восстановителя) к другому (окислителю). Легкость этого перехода, конечно, должна зависеть от того, находятся ли реагирующие компоненты в виде нейтральных молекул или в виде ионов того или другого знака. Понятно, что одна и та же группа атомов должна легче отдавать электроны, имея отрицательный заряд, чем находясь в состоянии нейтральной молекулы. Так, группа SO_3 может быть молекулой (серный ангидрид) или анионом сернистой кислоты и ее солей:



В виде молекулы эта группа является окислителем (хотя и довольно слабым); сульфит-ион представляет довольно сильный восстановитель.

Ион железа бывает двухвалентным и трехвалентным:

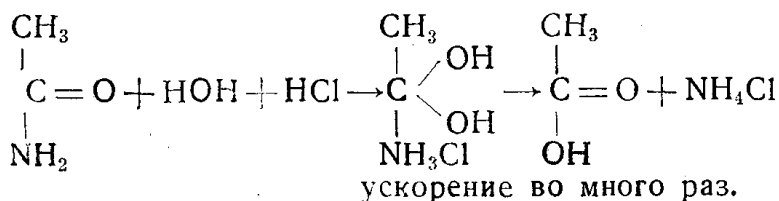
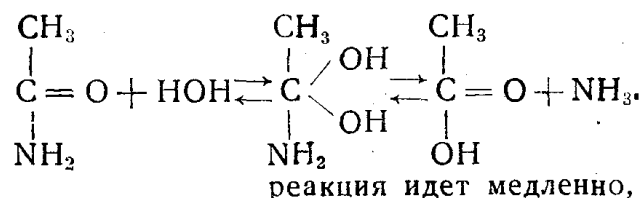


Двухвалентное железо—восстановитель, трехвалентное—окислитель. При окислении Fe^{2+} в Fe^{3+} происходит потеря электрона, причем оказывается, что нейтральная молекула теряет электрон легче, чем положительный ион. Поэтому сильно диссоциирующее хлористое железо окисляется труднее, чем слабо диссоциирующая гидроокись $\text{Fe}(\text{OH})_2$. При трехвалентном железе наблюдается обратное. Окислительное действие Fe^{3+} более значительно у сильно диссоциирующих солей, чем у гидрата окиси $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Катион Fe^{3+} сильнее притягивает электроны, чем это может сделать нейтральная молекула. Амин может быть нейтральной молекулой или давать катион

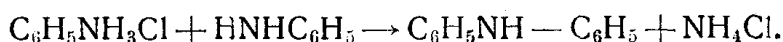


В виде катиона он должен, конечно, труднее терять электроны, т. е. окисляться. Этим можно объяснить резкое замедление реакции с перманганатом в присутствии кислот. Однако, пиридин в виде солей окисляется легче.

2. Валентность азота. Наиболее изучен переход этого элемента из трехвалентного состояния в пятивалентное и обратно. Известно, что повышение валентности азота ослабляет связи его атома. Так объясняется, например, ускорение гидролиза амидов в кислой среде:



Это же ослабление связей используется при синтезе вторичных аминов из первичных, путем нагревания последних с их солями:

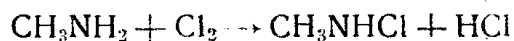


Сюда же относится бензидиновая перегруппировка, которая идет под влиянием кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{HNC}_6\text{H}_5 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow \text{H}_2\text{N} -$

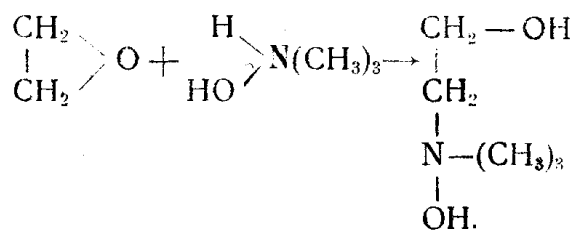
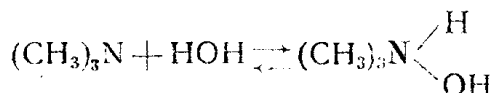


Возможно, что это же обстоятельство способствует более легкому окислению пиридиновых солей по сравнению со свободным амином. Пиридиновое кольцо очень прочно и присоединение кислот к азоту, конечно, может расшатывать его связи с углеродными атомами, а, может быть, и другие связи в молекуле.

3. Наличие водородных атомов при азоте. Водородные атомы, стоящие при азоте, отличаются вообще большой активностью. Они легко замещаются галогенами, различными органическими радикалами, уходят при действии азотистой кислоты и т. д.

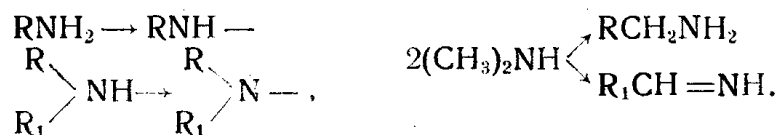


У третичных аминов водород при азоте появляется тогда, когда амины переходят в состояние гидроокиси или соли. К реакциям этого водорода относится, например, процесс синтеза холина из окиси этилена с триметиламином и водой:

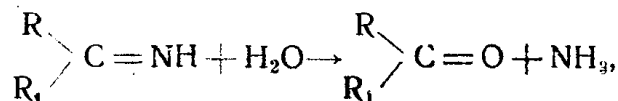
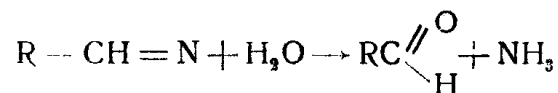


Для некоторых реакций окисления аминов также доказано непосредственное участие аминного водорода. Окисление [7] аминов предельного ряда, повидимому, идет через радикалы типа RNH и R_2N , а в первом случае, может быть, и $\text{R}-\text{N}$.

Проведенные ранее широкие исследования окисления первичных и вторичных аминов марганцевокислым калием привели к установлению, что первой реакцией является потеря водорода до свободного радикала с последующим переходом в амин и имин:

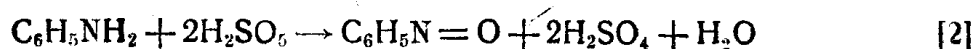


Получающиеся продукты не поддаются выделению, но при гидролизе они переходят в аммиак и карбонильные соединения:

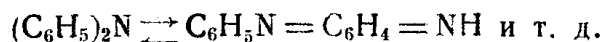
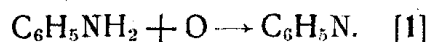


и дальше окисление альдегида и т. п. [8].

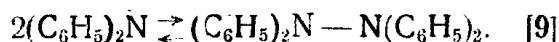
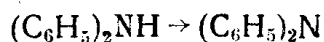
С водорода при азоте начинается действие некоторых окислителей и на амины бензольного ряда. Окисление анилина, например, моногидронадсерной кислотой дает нитрозобензол:



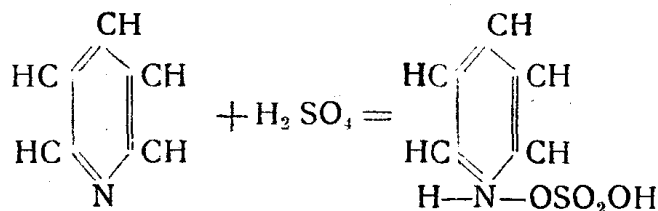
Окисление анилина хромовой смесью в анилиновый черный краситель в хинон идет через фенилазот, фенилхинондиимин и другие продукты:



Осторожное окисление дифениламина перманганатом калия приводит к дифенилазоту и тетрафенилгидразину:



Наличие или отсутствие водородных атомов при азоте должно, конечно, влиять и на скорость действия окислителей. Ускорение окисления перманганатом пиридина в виде солей может обуславливаться, конечно, и тем, что в солях при атоме азота появляется водород:



Основной целью намеченной работы было выяснение влияния на скорость окисления аминов и аммониевых соединений наличия связанного с азотом водородного атома. Для выяснения этого влияния были взяты амины, у которых в виде солей с кислотами имеется атом водорода и соответствующие четырехзамещенные соли (а в щелочном растворе—основания).

Исследованы следующие соединения:

1. Азотнокислый триэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
2. Азотнокислый метил-триэтил-аммоний $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
3. Азотнокислый диметиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
4. Азотнокислый триметилфениламмоний $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
5. Азотнокислый диэтиланилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
6. Азотнокислый диметил-этил-фениламмоний $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
7. Азотнокислый пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
8. Азотнокислый этилпиридиний $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{array}$.
9. Пиррол $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$.
10. Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
11. Ацетанилид $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$.

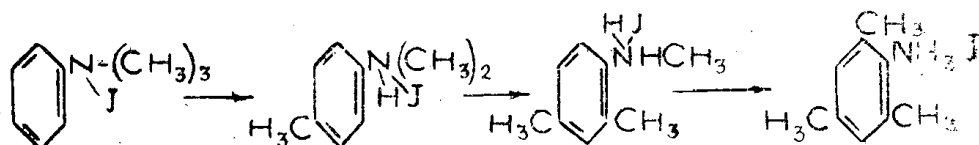
Кроме аминов и аммониевых солей, имеющих непосредственное отношение к решению основного, интересовавшего нас, вопроса, были взяты еще некоторые соединения, окисления которых также было интересно определить. Была определена скорость реакции с перманганатом пиррола для сравнения стойкости пиридинового и пирролового колец и ацетанилида с анилином, чтобы узнать, насколько укрепляет молекулу анилина введение ацетильной группы.

Окисление этих соединений производилось перманганатом калия при температуре 18°C в водной среде (бидестиллат), в присутствии едкого натра и серной кислоты. Концентрация исследуемого вещества и окислителя 0.03 м/л. Непрореагировавший $KMnO_4$ раскислялся $HI(KI + H_2SO_4)$ выделившийся иод оттитровывался гипосульфитом с концентрацией 0.1 N. Скорость реакции определялась по оставшемуся через определенные промежутки времени окислителю.

Экспериментальная часть

1. Приготовление аминов и аммониевых солей

Из выбранных для окисления аминов и солей были взяты в готовом виде анилин, пиррол и ацетанилид. Первые два были очищены перегонкой, последний—кристаллизацией из воды. Солей готовых не было, поэтому приходилось синтезировать. Аммониевые соли были получены через присоединение галоидалкила с последующим замещением галоида нитрогруппой. При получении солей нагревание велось на водяной бане, т. к. в солях при температуре 180° происходит перегруппировка:



Все полученные четвертичные аммониевые соли хорошо растворимы в воде, поэтому перекристаллизация велась из воды. Чистота продукта проверялась на присутствие галоида (реакция Бельштейна) и на ион Ag (осаждением). При получении солей пиридина необходимо было считаться с их сильной гигроскопичностью и низкой температурой разложения. Получение этилпиридина велось в ампуле и водяная баня нагревалась не выше 60°. Чистый триэтилфениламмоний в наших условиях получить не удалось, благодаря быстрой окисляемости. При перекристаллизации он быстро желтел.

2. Определение скорости реакции с перманганатом калия

При сравнении скорости окисления двух соединений жирного ряда имеем:

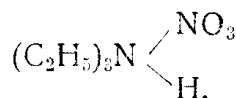
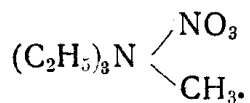


Таблица 2

Время в минутах	2	5	10	15	25	40	60	80	120	180
% израсходованного кислорода	9	23.3	34.6	38.8	39.8	46.0	52.0	58.0	60.7	62.0



Время в часах	40	120	200	400	520	560	700	800	1000
% израсходованного кислорода	7.0	12.2	21.8	34.0	40.0	42.1	51.0	56.0	61.8

При сравнении этих двух рядов чисел видно, что, например, на расход кислорода до 40% потребовалось в первом случае 25 минут, а во втором случае—520 часов.

Из соединений ароматического ряда имеем:

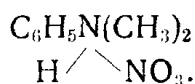
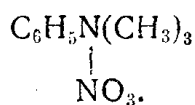
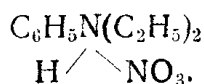


Таблица 2а

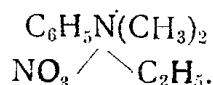
Время в секундах	3	5	15
% израсход. кислорода	60.2	61.4	65.9



Время в часах	1 1/3	6	16	38	48	70	90	120	140	190	220	231
% израсходов. кислорода	6.0	12.0	21.0	26.6	30.0	39.0	45.3	49.8	52.0	57.0	59.8	61

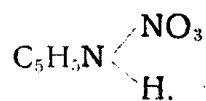


Время в секундах	3	5	15
% израсход. кислорода	61.2	63.8	66.2



Время в часах	0.25-0.5	2	5	9	12	20	25	40	50	64	76	100	120	140	180	202	
% израсход. кислорода	2.2	6.6	9.2	16.6	22.6	28.0	30.4	32.3	35.0	38.4	41.8	43.0	48.8	53.0	56.0	59.1	61.2

В бензольном ряду получается еще более яркая картина различия в скорости окисления.



Время в часах	0.5	0.5	1	2	3	4	5	10	15	20	34	48	60	80	96
% израсходов. кислорода	1.5	3.9	7.5	9.9	12.3	13.5	13.6	14.0	18.8	23.3	24.8	30.6	33.5	40.1	41.9



Время в часах	1.5	2	3	4	5	6	14	20	30	45	65	80	112	200	316
% израсх. кислорода	2.7	3.9	4.7	7.0	9.0	9.8	10.7	15.2	18.7	21.0	27.7	31.0	32.3	38.1	43.2

При окислении пиррола точно учесть процент израсходованного кислорода не удалось. Пиррол при окислении придает раствору бурю окраску и тем самым затемняет изменение цвета индикатора. Приблизительно можно сказать, что уже через 5—6 секунд окисляется до 30% и более.

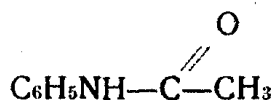
Исследование скорости окисления анилина и ацетанилида проведено в трех средах—нейтральной, кислой и щелочной.

Таблица 4

Нейтральная среда



Время в секундах	3	5	15	30	60
% израсх. кислорода	7.7	11.5	34.6	48.0	63.5

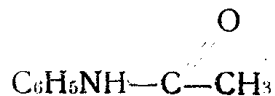


Время в часах	5	19	24	48	72	144
% израсх. кислорода	1.9	3.8	9.6	21.1	23.0	25.0

Щелочная среда

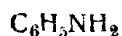


Время	5 сек.	15 сек.	1 м	2 м	5 м	10 м	15 м
% израсход. кислорода	23.0	27.0	30.9	38.4	40.1	53.8	55.7



Время в минутах	1	5	10	50	120
% израсход. кислорода	4.1	15.3	17.3	27.0	37.5

Кислая реакция



Время в секундах	2	5	10
% израсход. кислорода	21.1	38.4	73.0



Время в минутах	1	5	10	15	20	30	60
% израсход. кислорода	3.1	4.1	8.12	17.3	29.1	52.0	77.0

Выводы

1. По основному вопросу о значении наличия водородного атома при азоте результаты сделанных опытов дают вполне определенный ответ: аммониевые соли предельного ряда и ароматические всегда окисляются значительно быстрее, если при азоте есть хотя бы один водородный атом.

Таблица 5

Наименование	% раскисления окислителя		
	20 %	40 %	60 %
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{NO}_3 \end{cases}$	4 мин.	25 мин.	120 мин.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_3 \end{cases}$	250 час.	520 час.	1000 час.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{NO}_3 \end{cases}$	—	—	3 сек.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{NO}_3 \end{cases}$	15 час.	72 час.	223 ч.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{NO}_3 \end{cases}$	—	—	3 сек.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_3 \end{cases}$	8 час.	60 час.	190 час.

Как показывают эти примеры, разница в скорости реакции с перманганатом трех замещенных или четырех замещенных аммониевых солей

измеряется порядком сотен раз и более. Это доказывает, что водород при азоте имеет в данном случае очень большое значение и, надо думать, именно с него начинается реакция окисления.

2. Пиридиновые соли с водородным атомом при азоте тоже окисляются легче солей четырехзамещенных, но разница в скорости реакции здесь не так велика, всего в 3 раза, и меньше, чем разница в скорости окисления пиридина в кислом и щелочном растворах. Этот факт заставляет думать что при пиридине имеет большое значение расшатывание кольца при повышении валентности азота.

3. Пиррол окисляется во много раз легче пиридина, что вполне соответствует большей активности самого пиррола и вообще пиррольного кольца при действии самых разнообразных реагентов.

4. Сравнение ацетанида с анилином показывает, что введение ацетильной группы делает молекулу анилина значительно более прочной по отношению к окислителям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гаттерман.—Практические работы по органической химии, стр. 237.
2. Каррер П.—Курс органической химии. Окисление анилина в нитробензол, т. 1, стр. 455. 1938.
3. Каррер П.—Курс органической химии, стр. 538. 1938.
4. Никонова Л. С.—Известия Сибирского хим.-технол. института № 2. 1931.
5. Тронов Б. В. и Никонова Л. С.—ЖРФХО, вып. 4. 1928.
6. Тронов Б. В.—Журнал прикладной химии, т. 13, № 7. 1940.
7. Шленк В. и Бергман Э.—Органическая химия, т. 1, стр. 247. 1936.
8. Шленк В. и Бергман Э.—Органическая химия, т. 1, стр. 248. 1936.