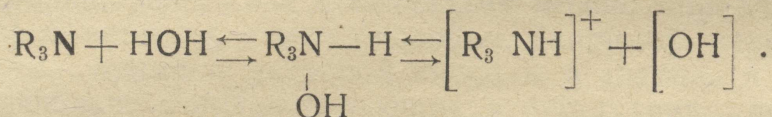


О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЖИРНЫХ, АРОМАТИЧЕСКИХ И
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ С КАРБОНОВЫМИ
КИСЛОТАМИ

Б. В. Тронов и Л. П. Кулев

Амины с кислотами должны давать соли. Однако известно, что на основные свойства аминов в большой степени влияют входящие в них радикалы. Так, у анилина основные свойства слабее, чем у аммиака; дифениламин еще образует соли с сильными кислотами, например, с HCl, но эти соли в воде сразу подвергаются гидролизу; трифениламин, который содержит в своей молекуле три электроотрицательных радикала, уже неспособен к солеобразованию. Если брать слабые кислоты, например, монокарбоновые кислоты жирного ряда, то можно было думать, что с ними заметное образование солей будет наблюдаться далеко не у всех аминов. Основные свойства аминов обыкновенно определяют по константе электролитической диссоциации гидроокисей, образуемых ими с водой:



Мы решили использовать для этой цели разработанный нами метод — определение электродвижущей силы реакции с металлами, в частности с натрием. Наша аппаратура, в которую входил вольтметр, основанный на принципе гальванометра, дает собственно не прямо величину электродвижущей силы, а непосредственно только силу тока, проходящего через прибор. Эта сила тока зависит и от электродвижущей силы и от сопротивления. Если сопротивление изучаемой системы мало по сравнению с сопротивлением вольтметра,¹⁾ то показываемые прибором числа, действительно, близки к величинам электродвижущей силы реакции; если же реагирующая система имеет сопротивление, значительно превосходящее сопротивление вольтметра, то мы должны получить число, которое будет выражать скорее произведение эдс на электропроводность.

Однако при большей части изученных нами органических соединений и их смесей указанная погрешность в измерительной аппаратуре не может иметь принципиального значения. Например, у соединений с активным водородом, каковы карбоновые кислоты, спирты и некоторые другие, электродвижущая сила реакции с металлами зависит от подвижности водорода. Этот же водород отщепляется при электролитической диссоциации, а чем больше (при одинаковой концентрации) вещество диссоциировано, тем больше его электропроводность. Все условия, способствующие повышению активности водорода (напр., прибавление некоторых других веществ, образующих комплексы с изучаемым соединением), ведут к увеличению и эдс, и электропроводности, т. е. еще более увеличивают их произведение. Таким образом получаемые по нашему методу числа, хотя они и не явля-

¹⁾ Наш милливольтметр имеет сопротивление 3700 ом.

ются точными значениями эдс реакции органических соединений с металлами, в смысле химической характеристики этих соединений, в частности в смысле выражения активности их водорода, могут оказаться не менее, а более пригодными, чем результаты определений настоящей эдс.

То же при реакции аминов с кислотами. Образующаяся соль в большей степени, чем свободное основание и свободная кислота, распадается на ионы, что повышает электропроводность раствора. С другой стороны, катион этой соли должен легче отнимать электрон у атома металла, в частности натрия, т. е. при реакции должна возникать большая эдс. Отсюда наш метод измерения должен быть хорошим средством (не худшим, а скорее лучшим, чем определение электропроводности) для суждения о способности аминов и кислот к солеобразованию.

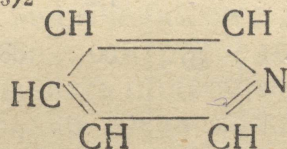
Для определения электродвижущей силы реакции с натрием мы взяли следующие амины:

Триэтиламин $(C_2H_5)_3N$

Анилин $C_6H_5NH_2$

Диметиланилин $C_6H_5N(CH_3)_2$

Пиридин



Из кислот были взяты:

Пропионовая CH_3CH_2COOH

Масляная $CH_3CH_2CH_2COOH$

Изомасляная $(CH_3)_2CHCOOH$

Изовалерьяновая $(CH_3)_2CHCH_2COOH$.

Реагирующие вещества смешивались или без растворителя, или в бензольном растворе. При опытах с одним веществом мы брали $1/40$ гр—молекулы; при опытах со смесями амина и кислоты сумма количеств того и другого составляла $1/40$ гр—мол, например, $9/400$ гр—мол амина + $1/400$ гр—мол кислоты, $8/400 + 2/400$ и т. д.; к данным количествам реагирующих компонентов добавлялся бензол до 6 куб. см. В опытах без бензола общий объем смеси был также 6 куб. см.

Вещества брались по возможности высшей чистоты, тщательно высушенные и перегнанные. Температура в начале опытов была $18-20^\circ$; в процессе реакции с натрием иногда происходило саморазогревание, особенно в опытах без растворителя. Методика измерений была такая же, как в предыдущих работах по эдс.

Результаты опытов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Опыты без растворителя.

Амин	Кислота	Найденная эдс при % кислоты в смеси					
		40%	50%	60%	70%	80%	90%
$(C_2H_5)_3N$	$C_3H_6O_2$	—	150	—	460	550	150
$(C_2H_5)_3N$	$C_4H_8O_2$	—	700	—	1100	1600	—
$(C_2H_5)_3N$	$i-C_5H_{10}O_2$	—	125	—	450	580	425
$C_6H_5NH_2$	$C_3H_6O_2$	—	—	—	4,6	8,2	12,6
$C_6H_5NH_2$	$C_4H_8O_2$	—	—	—	7,5	10,4	10,2
$C_6H_5NH_2$	$i-C_5H_{10}O_2$	—	—	—	55,5	72,4	50,0
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$C_3H_6O_2$	—	—	—	5,2	8,0	30,0
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$C_4H_8O_2$	—	—	—	5,4	7,6	10,0
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$i-C_5H_{10}O_2$	—	—	—	75,0	50,0	12,4
C_5H_5N	$C_3H_6O_2$	—	—	—	120,4	100,0	—
C_5H_5N	$C_4H_8O_2$	—	—	—	50,0	60,5	—
C_5H_5N	$i-C_4H_8O_2$	92	200	120	180,5	80,0	—
C_5H_5N	$i-C_5H_{10}O_2$	—	—	—	400	—	—

Амин	Кислота	Найденная эдс при % кислоты в смеси						
		40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
$(C_2H_5)_3N$	$C_3H_6O_2$		70		350	500	180	
$(C_2H_5)_3N$	$C_4H_8O_2$		450		650	1350		
$(C_2H_5)_3N$	$i-C_5H_{10}O_2$		60		250	300	275	
$C_6H_5NH_2$	$C_3H_6O_2$				0,1	0,38	0,8	
$C_6H_5NH_2$	$C_4H_8O_2$				0,2	0,5	0,65	
$C_6H_5NH_2$	$i-C_5H_{10}O_2$				1,8	2,2	1,4	
$C_6H_5N(CH_3)$	$C_3H_6O_2$				0,18	0,38	0,98	
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$C_4H_8O_2$				0,18	0,2	0,6	
$C_6H_5N(CH_3)_2$	$i-C_5H_{10}O_2$				2,4	1,7	0,8	
C_5H_5N	$C_3H_6O_2$		1,2		4,6	3,4		
C_5H_5N	$C_4H_8O_2$				1,4	1,42		
C_5H_5N	$i-C_4H_8O_2$	30	50	38	18	4,4		
C_5H_5N	$i-C_5H_{10}O_2$				205			

ВЫВОДЫ.

1. Как и следовало ожидать, показываемая нашим прибором величина электродвижущей силы реакции с натрием для соли амина с карбоновой кислотой (там, где нет оснований сомневаться в образовании соли) заметно больше, чем для свободной кислоты. Свободные амины с натрием или вовсе не реагируют или (пиридин) дают лишь ничтожную величину эдс.

Таким образом, наш метод надо считать действительно пригодным для определения способности аминов и кислот к солеобразованию.

2. Наблюдается ясный параллелизм между константой электролитической диссоциации гидроокиси, образуемой амином в водном растворе, и наблюдаемой нами величиной эдс. Триэтиламин, который обладает наиболее основным характером (константа диссоциации в водном растворе равна $6,4 \cdot 10^{-4}$ при 25°), дал большое повышение эдс для всех кислот. Пиридин ($K = 2,3 \cdot 10^{-9}$ при 25°) дал при всех взятых кислотах заметное повышение эдс, но уже меньше. Анилин ($K = 4,6 \cdot 10^{-10}$ при 25°) и диметиланилин ($K = 2,42 \cdot 10^{-10}$ при 18°) дают все-таки заметное (хотя много меньше, чем предыдущие амины) повышение эдс при изовалерьяновой кислоте, но при кислотах пропионовой и масляной наблюдается не максимум, а только постепенное повышение эдс от амина к кислоте. Возможно, что строгой аддитивности здесь нет (наш прибор недостаточно точен для решения этого вопроса), но во всяком случае, если соль образуется, то только в ничтожном количестве. Впрочем, не исключена возможность, что реакция между амином и кислотой и в этих случаях идет, но вместо солей получаются какие-нибудь комплексы, слабо реагирующие с натрием.

3. Исследованные нами кислоты¹⁾: пропионовая ($K = 1,3 \cdot 10^{-5}$ при 25°), масляная ($K = 1,48 \cdot 10^{-5}$ при 25°), изомасляная ($K = 1,5 \cdot 10^{-5}$ при 25°) и изовалерьяновая ($K = 1,7 \cdot 10^{-5}$ при 25°) мало различаются между собой по константе электролитической диссоциации в водном растворе. В наших опытах замечена резкая разница между пропионовой и масляной кислотами с одной стороны, изовалерьяновой (и, повидимому, изомасляной, насколько можно судить по единственному определению)—с другой. Первые две

¹⁾ Муравьиная и уксусная кислоты быстро давали кристаллические соли, что сделало невозможным определение эдс.

кислоты показывают очень значительное повышение эдс в соединениях с триэтиламином, малое повышение с пиридином и никакого с анилином и диметиламином. Изовалерьяновая кислота также дала наибольшую величину эдс в опытах с триэтиламином, несколько меньшую (но много большую, чем пропионовая и масляная) с пиридином и небольшой, но вполне заметный максимум с анилином и диметиланилином. В этом отношении карбоновые кислоты с аминами ведут себя так же, как с нитросоединениями: кислоты с разветвленной цепью оказываются много более активными, чем кислоты нормального строения.

4. Состав полученных солей пока остается невыявленным. Результаты наших опытов не дают еще возможности сказать, отвечает ли максимум наблюдаемой эдс определенному соединению (например, соли или комплексу) или смеси его с избытком одного из реагирующих компонентов, а на соединение может быть приходится минимум или перегиб кривой. Для решения этого вопроса необходимо применить другие, давно известные и лучше разработанные методы: определение электропроводности, термический анализ и т. п. Между тем системы, которые дали наиболее интересные результаты у нас, по большей части до сих пор остаются очень мало изученными или вовсе неизученными с других сторон. Такие системы, как: амин-кислота, амин + фенол, нитросоединение + кислота, нитросоединение + фенол и др., должны быть подвергнуты всестороннему физико-химическому исследованию. Только тогда можно будет найти общие закономерности, выражающие зависимость свойств от состава, и отвести каждому методу надлежащее место в решении практических вопросов органической химии.