

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ, Б. А. ГЕЛЛЕР
и Р. Ю. ШЕЙНФАИН

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ ПРИ ПОМОЩИ ТЯЖЕЛОГО АЗОТА

При взаимодействии двух первичных аминов получают вторичные амины с выделением аммиака. Для выяснения вопроса, какая из обеих аминогрупп сохраняет при этом связь с углеродом, в настоящей работе был применен тяжелый изотоп азота N^{15} . Ниже сообщаются данные, полученные при изучении реакций образования фенил- α -нафтиламина, дифениламина, бензанилида и бенз- α -нафталида. В реакциях с участием бензамида места отрыва аминогрупп можно было предвидеть на основании его химических свойств. Мы все же считали нужным подтвердить это прямым опытом. Исходными веществами служили анилин и α -нафтил-амин или их солянокислые соли и бензамид. Содержание избыточного N^{15} определялось как в исходном бензамиде и анилине, так и в образующихся при реакции хлористом аммонии и продуктах арилирования.

Исходными препаратами тяжелого азота служили разные порции хлористого аммония с содержанием до 8,2% N^{15} . Из него получался 15% раствор аммиака, который обрабатывался хлористым бензойлом (1). Выход бензамида составлял 40—50%. Бензамид по реакции Гофмана превращался в анилин и затем в его хлористоводородную соль с выходом до 75%. Содержание N^{15} в обоих соединениях указано в табл. 1.

Арилирование производилось нагреванием эквивалентных количеств (0,05—0,2 г) меченого и немеченого амина (или амида) в запаянных ампулах в термостате. По окончании реакции хлористый аммоний извлекался водой (или разбавленной соляной кислотой) и очищался осаждением натрий-кобальт-нитритом, разрушением осадка щелочью и растворением выделяющегося аммиака в соляной кислоте. В некоторых опытах эта операция повторялась 2 раза. Остаток после промывки очищался вакуумной перегонкой (дифениламин и фенил- α -нафтиламин) или перекристаллизацией из спирта (бенз- α -нафталид) до достижения температуры плавления чистого вещества. Условия реакций и температуры плавления продуктов были следующие: дифениламин — нагревание 26—30 час. при 230° (т. пл. 51°); бенз- α -нафталид — 6—7 час. при 180° (т. пл. 161° в опыте 7, 157° в опыте 6 и 153° в опыте 5); бензанилид — 6 час. при 170° (т. пл. 162°); фенил- α -нафтиламин — 33 час. при 240° (т. пл. 56°); из этих продуктов азот для анализа переводился в хлористый аммоний по Кьельдалю.

Изогопный анализ азота производился в масс-спектрометре по отношению высот пиков масс 28 и 29 с поправкой на фон. Для этого порции по 5 мг анализируемого NH_4Cl возгонялись через окись меди, нагретую до 500°, и образующийся азот после очистки в ловушке с жидким воздухом вводился в впускную систему масс-спектрометра. Точность анализа была 2—3% от содержания N^{15} в азоте.

Результаты окончательных опытов приведены в табл. 1. Избыточное содержание N¹⁵ над природным получается вычитанием 0,38% из приведенных в таблице чисел.

Таблица 1

№№ опытов	Первичный амин		% N ¹⁵		
	меченый	немеченый	в исходном амине	в продукте конденсации	в NH ₄ Cl, образовавшемся при реакции
1	C ₆ H ₅ N [*] H ₂ ·HCl	C ₆ H ₅ NH ₂	3,00	1,62	1,47
2	То же	То же	3,00*	0,72	0,62
3	» »	C ₁₀ H ₇ NH ₂	2,15	2,15	0,67
4	C ₆ H ₅ CON [*] H ₂	C ₆ H ₅ NH ₂ ·HCl	2,15	0,51	2,07
5	То же	C ₁₀ H ₇ NH ₂ ·HCl	4,18	0,75	3,50
6	» »	То же	8,16	1,00	6,65
7	» »	» »	8,16	0,77	7,25

* До обмена.

Из данных табл. 1 следует, что при образовании фенил- α -нафтиламина (опыт 3) отщепляется аминогруппа α -нафтиламина, образующая хлористый аммоний с содержанием N¹⁵, близким к природному. В соответствии с этим содержание N¹⁵ в фенил- α -нафтилаmine и исходном анилине полностью совпадает. Превышение содержания N¹⁵ в хлористом аммонии над природным на 0,3% можно объяснить побочным процессом образования дифениламина.

При образовании бензанилида и бенз- α -нафталида (опыты 4, 5, 6 и 7) содержание N¹⁵ в них оказывается близким к природному. Это, в согласии с установленными представлениями, указывает, что при этих реакциях NH₂-группа отщепляется от бензамида. Более низкое содержание N¹⁵ в NH₄Cl, чем в исходном бензамиде, при получении бенз- α -нафталида можно приписать побочной реакции образования α, α' -динафтиламина.

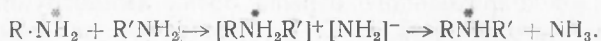
Если места отрыва аминогруппы определяются прочностью связей C—N, то в изученных нами соединениях, согласно приведенным данным, эта прочность убывает в ряде: анилин > α -нафтиламин > бензамид.

Различия в химических свойствах этих соединений указывают на ту же последовательность в месте разрыва связи C—N. Так, в отличие от анилина, бензамид легко гидролизуетсся с образованием аммиака и бензойной кислоты; бензанилид дает при гидролизе анилин и кислоту, т. е. из двух связей C—N разрывается соседняя с карбонильной группой. При нагревании α -нафтиламина с метиловым спиртом наряду с метил- α -нафтиламином получается α -нафтол в то время, как при аналогичной реакции с анилином фенола не получается.

Однако непосредственное сопоставление мест разрыва связей с их относительной прочностью вряд ли правильно. Отрыву менее основной аминогруппы в виде аммиака должно в промежуточных ступенях реакции предшествовать нуклеофильное присоединение второго радикала к амидогруппе более основного амина. Этим уменьшается основность этой аминогруппы и облегчается последующий перенос протона от нее к аминогруппе второго, раньше более слабого основания. Поэтому места разрыва связей должны зависеть от соотношения основностей реагирующих аминов и амидов. Карбонильная группа в бензамиде и, в значительно меньшей степени, конденсированные ядра в α -нафтилаmine сильнее активируют водород аминогруппы и, следовательно, уменьшают ее основность, чем бензольное ядро в анилине. В согласии с этим находятсся величины констант диссоциации анилина и α -нафтиламина, равные,

соответственно, $5 \cdot 10^{-10}$ и $1 \cdot 10^{-10}$, а также тот факт, что в бензамиде проявляются уже кислотные свойства: водород его аминогруппы замещается металлами.

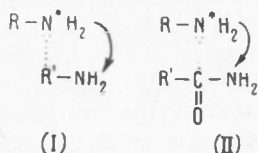
Совпадение ряда по основности с экспериментально установленным рядом по месту разрыва связи С — N подтверждает, что реакция идет через ступень нуклеофильного присоединения радикала к атому азота более основной аминогруппы. Азот более основного амина присоединяет радикал второго амина с образованием замещенного аммониевого катиона и амидного аниона. Затем последний как сильное основание отрывает протон от катиона:



Здесь R' — арил или бензоил.

Возможный перенос протона с образованием системы $RNH_3^+ + R'NH^-$ в первой ступени реакции привел бы к отщеплению аммиака от аминогруппы сильного основания, что противоречит нашим опытным данным.

Другой вариант той же схемы состоит во внутримолекулярном переносе протона в промежуточном комплексе (I) для амина и, соответственно, (II) для бензамида.



Приведенная схема по своим конечным результатам — разрыв С — N-связи у более слабого основания — согласуется для случая участия бензамида с механизмом Б. А. Порай-Кошица (2) для ацилирования аминов, а также с существующими представлениями о химических свойствах бензамида.

Известно, что рассматриваемые реакции идут с хорошим выходом, когда один из аминов участвует в них в виде соли, т. е. иона RNH_3^+ . Однако в этом ионе основность сильно уменьшена и нивелирована. Если бы он непосредственно участвовал в реакции, то не было бы указанного соответствия между основностью аминов и местом отрыва аминогрупп. Опыт 1 получения дифениламина из меченого хлористоводородного анилина и обыкновенного основания — анилина показал, что N^{15} равномерно распределяется между обоими продуктами, что исключает непосредственное участие иона RNH_3^+ в реакции и указывает на быстрый (сравнительно со скоростью арилирования) перенос протона от одних молекул амина к другим. Наличие такого переноса протона подтверждается опытом 2, в котором 0,1 г меченого солянокислого анилина (содержавшего первоначально 3% N^{15}) перед конденсацией смешивался с 0,22 г простого анилина и через 2 мин. отмывался от него эфиром. Анализ продуктов последующей конденсации обработанного таким образом меченого солянокислого анилина с новой порцией простого анилина показал уменьшение содержания N^{15} в меченом анилине с 3% до $0,62 + 0,72 - 0,38 = 0,96\%$, что соответствует полному обмену.

Такой перенос мог бы совершаться и путем обратимой термической диссоциации соли на анилин и HCl, однако при комнатной температуре эта диссоциация вряд ли возможна в такой степени, чтобы ею объяснить наблюдавшийся быстрый обмен.

Таким образом, есть достаточно оснований считать, что в смеси $RNH_3^+ + R'NH_2$ протон быстро переходит от одних молекул амина к

другим и что в самой реакции образования вторичного амина (или замещенного амида) первичные непосредственно участвуют в виде оснований. Роль соли амина заключается, по видимому, в том, что ион RNH_3^+ облегчает перенос протона, катализируя этим процесс, по обычной схеме кислотного катализа.

Из наших данных можно также заключить об отсутствии изотопного обмена азота в системах: анилин — α -нафтиламин, хлористый аммоний — анилин или α -нафтиламин (33 часа при 230°), бензамид — хлористый аммоний, анилин или α -нафтиламин (7 час. при 180°). Отсутствие обмена, в свою очередь, указывает на то, что изученные реакции не могут идти через стадию предварительного отрыва обеих аминогрупп.

Выражаем благодарность т. С. Г. Демиденко за помощь в масс-спектрометрическом анализе и т. М. Н. Шевцову за участие в синтезах.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
26 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. F. Allen, C. V. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **65**, 611 (1943). ² Б. А. Порай-Кошиц, ЖОХ, **7**, 611 (1937); А. Е. Порай-Кошиц, Избр. труды, 1949, стр. 208.