

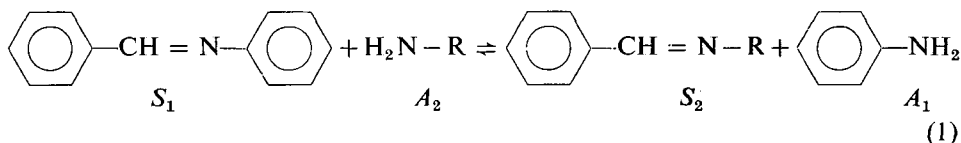
# AMINCSERE VIZSGÁLATA BENZÁL-ANILIN ÉS N-PROPIL-AMIN-HIDRO-KLORID, ILLETŐLEG AMMÓNium-KLORID REAKCIÓJÁBAN

Írta: NAGY PÁL

Előző közleményeinkben [1—3] az aldehidgyűrűn szubsztituált benzál-anilinek és benzil-amin reakciójának vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a *Schiff*-bázisok korábban megfigyelt [4—6] amincseréje jellegzetesen függ a közeg pH-jától. Más szerzőkkel egyetértésben feltételeztük, hogy az amincseré geminális diamin átmeneti terméken keresztül játszódik le és az ennek megfelelő reakciómechanizmussal a kísérleti adatokat jól tudtuk értelmezni.

A feltételezett reakciómechanizmus további igazolása céljából N-(2-hidroxi-benziliden)-4-Cl-anilin és szubsztituált anilinek reakcióját tanulmányoztuk abs. etanolos közegben [7]. A kísérleti adatok alátámasztották a reakciómechanizmusra vonatkozó feltételezés helyességét.

Jelen közleményünkben a benzál-anilin és propilamin között lejátszódó savkatalizált amincserénél a cserélő amin bázicitásának hatását vizsgáljuk. A benzál-anilin és ammónium-klorid kölcsönhatásának vizsgálatával pedig arra kívánunk választ adni, hogy aromás *Schiff*-bázis és ammóniumsó között bekövetkezik-e az amincseré. Kiss és Császár ugyanis alifás aminekkel képzett szalicilidén-anilok Ni(II) komplexeinél ammóniumsók hatására szintén amincserét figyeltek meg. Tapasztalataink szerint azonban ha a komplex aromás amin tartalmaz, ammóniumsó hatására az nem cserélhető ki [8]. A vizsgált folyamatok az alábbi egyenlettel jellemezhetők:



Ahol R -(CH<sub>2</sub>)-CH<sub>3</sub>-at, illetve -H-t jelent, miután korábbi közleményeinkben [1—3] megállapítottuk, hogy a szabad amin és nem a protonált forma lép kölcsönhatásba a *Schiff*-bázissal. Így feltételezzük, hogy ammónium-klorid esetében tulajdonképpen ammónia a reagáló partner.

## Kísérleti módszer

A vizsgálatokat a korábban leírtakhoz hasonlóan 60% víz-etanol oldószert tartalmazó pufferolt rendszerben 25 °C-on végeztük. Britton—Robinson-féle puffert használtunk és NaCl-oldattal konstans ionerősséget biztosítottunk. pH mérésre Radelkis OP—203 típusú pH-mérőt használtunk üveg és kalomel elektródákkal. A mért pH adatokból  $p a_{\text{H}^+}^*$  értékeket számoltunk  $\varrho=0,21$  figyelembevételével, melyet GELSEMA és munkatársai mérési adataiból interpolációval nyertünk [9]. A vizsgálati körülmények között párhuzamosan lejátszódó hidrolízis és amincseré sebességét [S<sub>1</sub>] mérésével határoztuk meg. Koncentrációmérésre spektrofotometriás

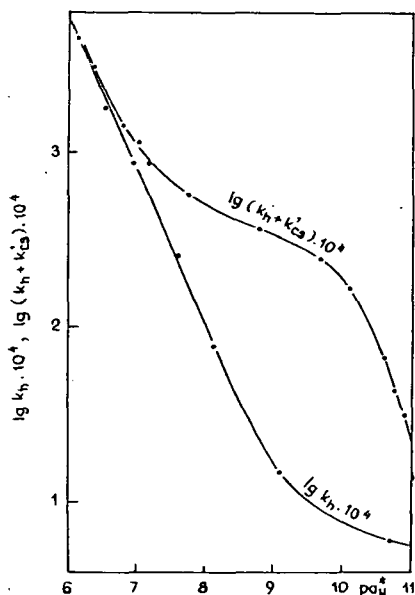
módszert (Zeiss VSU 2—P spektrofotométert) alkalmaztunk. 320 m $\mu$ -nál mértük a reakcióelegy (melyben  $[A_2] \gg [S_1]$ ) extinkciójának csökkenését. E hullámhossznál az  $S_1$  vegyület fényelnyelése lényegesen nagyobb mint az  $S_2$  vegyület, illetve mint a hidrolízis termékek fényelnyelése és az alifás amin illetve ammónium-klorid extinkciója gyakorlatilag nullának tekinthető. A benzál-anilin extinkciós koefficiensét minden mérésnél a nulla időre extrapolált extinkcióból határoztuk meg.

### Kísérleti eredmények

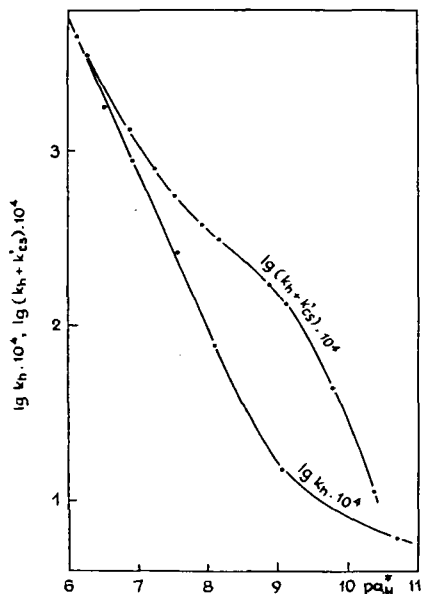
Benzaldehid és alifás aminok kondenzációjából keletkező Schiff-bázisok — az aromás származékokhoz viszonyítva — 320 m $\mu$ -nál meglehetősen kis fényelnyeléssel rendelkeznek [10], ezért e hullámhossznál mért extinkció-csökkenésből az amincsere sebességére lehet következtetni. A párhuzamosan lejátszódó hidrolízis azonban szintén csökkenti az extinkciót a jelzett hullámhossznál, így az amincsere mellett a hidrolízis sebességét is mérjük. Az utóbbi azonban külön is meghatározható, s így két mérésből kiszámítható a csere sebességi állandója.

Ammonium-klorid jelenlétében — az alifás amino-hidro-kloridokhoz hasonlóan — a benzál-anilin 320 m $\mu$ -nál mért extinkció-csökkenése jelentősen nagyobb, mint ami a hidrolízisnek megfelelne. E megfigyelésből arra következtettünk, hogy ez esetben is amincsere játszódik le és — legalábbis átmeneti termékeként — a hidrolízisre erősen hajlamos benzald-imin keletkezik. Analógia alapján várható, hogy e vegyületnek 320 m $\mu$ -nál szintén kicsi a fényelnyelése.

A fentieknek megfelelően így a korábbi közleményeinkben [1—3] leírt módon meghatároztuk a benzál-anilin hidrolízisének sebességi állandóját ( $k_n$ ), majd n-propil-



1. ábra.  $\lg k_n$  és  $\lg(k_n + k'_{cs})$  változása  $pa_H^*$  függvényében benzál-anilin hidrolízisénél, illetve n-propil-amin-hidro-kloriddal lejátszódó reakciójánál

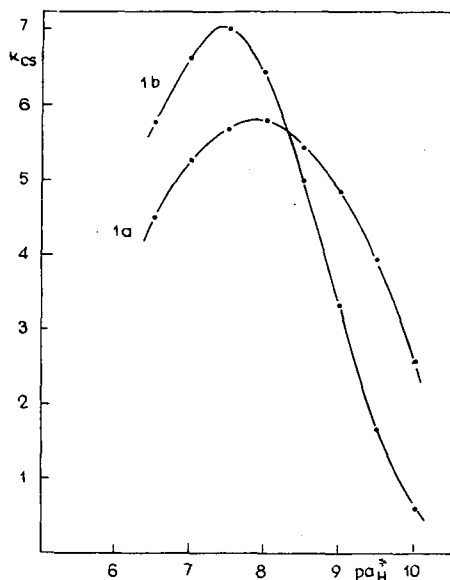


2. ábra.  $\lg k_n$  és  $\lg(k_n + k'_{cs})$  változása a  $pa_H^*$  függvényében benzál-anilin hidrolízisénél, illetve ammónium-kloriddal lejátszódó reakciójánál

amin-hidro-klorid, illetve ammónium-klorid jelenlétében az amincseré és hidrolízis sebességi állandóját ( $k_h + k'_{cs}$ ). Mindkét esetben elsőrendnek megfelelően számoltuk a sebességi állandókat, miután a cserélő aminokat legalább 40-szer nagyobb koncentrációba alkalmaztuk, mint a benzál-anilint.

A mérési eredményeket az 1—2. ábra szemlélteti.

A  $k_h$  és  $(k_h + k'_{cs})$  különbségéből  $k'_{cs}$  adódik, melyből a cserélő amin koncentrációjának figyelembevételével kiszámítottuk az amincsere másodrendnek megfelelő sebességi állandóját ( $k_{cs}$ ). A számításhoz szükséges azonos  $pa_{H^+}^*$ -hoz tartozó  $k_h$  és,  $(k_h + k'_{cs})$  értékeket az 1. és 2. ábrán látható görbéről olvassuk le. Az így számított  $k_{cs}$  értékeket az 1. táblázatban gyűjtöttük össze és a  $pa_{H^+}^*$ -tól való függést a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra.  $k_{cs}$  változása a  $pa_{H^+}^*$  függvényében benzál-anilín és n-propil-amin-hidro-klorid (1a), illetve benzál-anilín és ammónium-klorid (1b) reakciójában

1. táblázat

Az amincsere sebességi állandójának ( $k_{cs}$ ) változása a  $pa_{H^+}^*$  függvényében, benzalanilín és n-propil-amin-hidroklorid (1a), illetve ammónium-klorid (1b) reakciójában 60%-os vízetanol oldószerben 25 C°-on

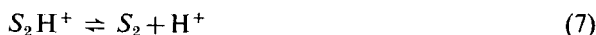
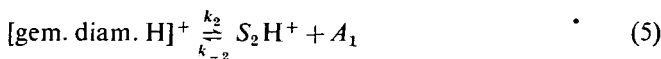
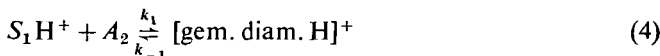
$pa_{H^+}^*$	$k_{cs} (1 \text{ mól.}^{-1} \text{ min}^{-1})$	
	1a	1b
6,5	4,50	5,75
7,0	5,25	6,60
7,5	5,67	7,00
8,0	5,80	6,43
8,5	5,43	5,00
9,0	4,85	3,32
9,5	3,96	1,67
10,0	2,58	0,55

Mint látható, mindkét folyamatnál azonos jellegű  $pa_H^*$ -függést tapasztaltunk, ami megerősíti a két folyamat hasonlóságára vonatkozó feltevésünket.

A 3. ábra görbéinek maximuma n-propil-aminhidro-klorid esetében  $k_{cs} = 5,88 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  értékkel  $pa_H^* = 7,90$ -nél és ammónium-klorid esetében  $k_{cs} = 7,13 \text{ l mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$  értékkel  $pa_H^* = 7,40$ -nél van.

### A kísérleti eredmények értelmezése

Előző közleményünkben [3] irodalmi és kísérleti adatok alapján feltételeztük, hogy az amincsere az alábbi reakciólépéseken keresztül játszódik le:



E folyamat szerint tehát átmeneti komplexként a megfelelő protonált geminális diamin ( $[\text{gem. diam. H}]^+$ ) keletkezik, amely az amin komponensek tulajdonságától függően részben visszaalakulhat a kiindulási anyagokká, illetve a „rég” amin lehasadásával „új” Schiff-bázist eredményezhet. A geminális diamin keletkezését savak katalizálják, mert a protonált azometin-csoportban erősödik a C-atom elektrofil jellege, s így nagyobb valószínűséggel lép kölcsönhatásba a támadó aminócsoporttal. A reakciópartner primeramin protonálódása viszont gátolja a reakciót, ezért az amincsere sebességi állandója maximum görbe mentén változik a  $pa_H^*$  függvényében.

Az átmeneti komplexe a kvázi-stacionárius koncentráció feltételét alkalmazva, az amincsere sebessége:

$$w_{cs} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} [S_1H^+][A_2] - \frac{k_1 k_{-2}}{k_{-1} + k_2} [S_2H^+][A_1] \quad (8)$$

A vizsgált folyamatnál az alsó nyíl irányába menő visszaalakulás gyakorlatilag nem tapasztalható, ezért a (8) egyenlet második tagja elhanyagolható.

Figyelembe véve továbbá a (2), (3) egyensúlyra felírható savi disszociáció-állandókat:

$$K'_{S_1H^+} = K_{S_1H^+} \gamma_{\pm} = \frac{[S_1] a_H^*}{[S_1H^+]} \quad (9)$$

$$K'_{A_2H^+} = K_{A_2H^+} \gamma_{\pm} = \frac{[A_2] a_H^*}{[A_2H^+]} \quad (10)$$

Illetve, hogy

$$[S_1H^+] + [S_1] = [S_1]_0 - x, \quad [A_2H^+] + [A_2] = [A_2]_0 - x \quad (11)$$

a (8) egyenletből a

$$w_{cs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \frac{a_H^*}{K'_{S_1 H^+} + a_H^*} \frac{K'_{A_2 H^+}}{K'_{A_2 H^+} + a_H^*} ([S_1]_0 - x)([A_2]_0 - x) \quad (12)$$

összefüggés adódik.

A másodrendű reakciókra érvényes sebességi egyenletet figyelembe véve látható, hogy

$$k_{cs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \frac{a_H^*}{K'_{S_1 H^+} + a_H^*} \frac{K'_{A_2 H^+}}{K'_{A_2 H^+} + a_H^*} \quad (13)$$

A (13) egyenlet differenciálásával kimutatható, hogy  $k_{cs}$ -a kísérleti tapasztalattal egyezően — maximum görbe mentén változik  $a_H^*$  illetve  $p a_H^*$  függvényében.

A maximumhelynél

$$K'_{S_1 H^+} \cdot K'_{A_2 H^+} = (a_H^*)_{max}^2 \quad (14)$$

egyenlőség érvényes.

(14)-et (13)-ba helyettesítve és átrendezve:

$$\frac{1}{k_{cs}} = a \left( \frac{a_H^*}{(a_H^*)_{max}^2} + \frac{1}{a_H^*} \right) + b \quad (15)$$

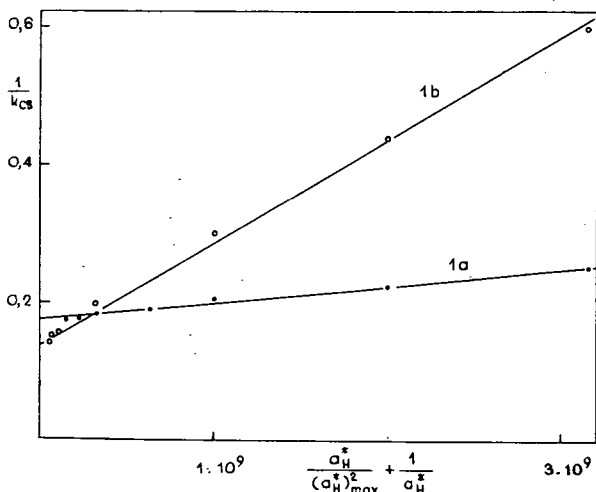
egyenlet nyerhető, ahol

$$a = \frac{K'_{S_1 H^+}}{k}, \quad b = \frac{(a_H^*)_{max}^2 + K'_{S_1 H^+}}{k (a_H^*)_{max}^2} \quad (16)$$

és

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (17)$$

A 4. ábrán az 1. táblázat adatait ábráztuk a (15) egyenletnek megfelelően, s mint látható a mérési adatok jó közelítéssel egyenesre esnek. Az egyenes iránytangense, illetve az  $y$ -tengelyből kimetszett darab  $a$  és  $b$  értékét adja, melyek a legkisebb négy-



4. ábra. Az 1a és 1b folyamatra meghatározott sebességi állandók változásának ábrázolása a (15) egyenlet szerint

zetek módszerét alkalmazva pontosabban is meghatározhatók.  $a$  és  $b$  ismeretében a (16) összefüggésekből  $K'_{S_1H^+}$  és  $k$  számítható ki, majd (14)-ből  $K'_{A_2H^+}$  is meghatározható. A másodfokú egyenlet megoldásánál az az érték fogadható el, mellyel  $K'_{S_1H^+} > K'_{A_2H^+}$ , illetve az eddig vizsgált folyamatoknál némi elhanyagolással igen jó közelítéssel érvényes a

$$K'_{S_1H^+} \approx \frac{(a_H^*)^2 b}{a} \quad (18)$$

összefüggés.

Az ionok közepes aktivitási koefficiensét a DEBYE—HÜCKEL-féle elmélet szerint a

$$-\lg \gamma^\pm = \frac{A\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} \quad (19)$$

egyenlettel számoltuk, ahol 60%-os víz-etanol elegyben, 25 C°-on  $A=0,811$  és így az alkalmazott 0,064 mol l<sup>-1</sup> ionerősségnél  $\gamma^\pm=0,6852$ . A közepes aktivitási koefficiens ismeretében a (9), (10) egyenletek szerint  $K_{S_1H^+}$  és  $K_{A_2H^+}$  is kiszámítható. A vizsgálati reakciókra meghatározott adatokat a 2. táblázatban gyűjtöttük össze:

## 2. táblázat

Benzál-anilin és n-propil-amin-hidro-klorid (1a), illetve ammónium-klorid (1b) reakciójára számított  $k$ ,  $K_{S_1H^+}$  és  $K_{A_2H^+}$  értékek 60% víz-etanol oldószerben 25 C°-on

Reakció	$k$ l mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	$K_{S_1H^+}$ mol l <sup>-1</sup>	$K_{A_2H^+}$ mol l <sup>-1</sup>	$K_{A_2H^+}$ (irodalmi)
1a	$6,15 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-10}$	$1,86 \cdot 10^{-10}$
1b	$7,52 \cdot 10^3$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$	$1,96 \cdot 10^{-9}$

Mint látható a  $K_{A_2H^+}$  értékek jól egyeznek az n-propil-amin, illetve ammónia savi disszociáció-állandójával, melyeket GELSEMA és munkatársai mérési adataiból [11] interpolációval állapítottunk meg. A benzál-anilin savi disszociációállandója ( $K_{S_1H^+}$ ) a kísérleti hibákon belül azonos azzal, amit a benzil-ammónium lejátszó reakció alapján meghatároztunk ( $2 \cdot 10^{-6}$ ) [3].

Az 1a folyamatra számított  $k$  érték ( $6,15 \cdot 10^4$ ) nagyobb mint amit a benzál-anilin és benzil-amin folyamatra korábban meghatároztunk ( $5,22 \cdot 10^4$ ) [3]. Ez összhangban van azzal a feltevéssel, hogy az amincsere sebessége annál nagyobb, minél bázikusabb a cserélő amin.

Az 1b folyamat tanulmányozása azt bizonyítja, hogy az amincsere aromás Schiff-bázis és ammónium-klorid reakciójában is bekövetkezik. A meghatározott  $K_{S_1H^+}$  és  $K_{A_2H^+}$  értékek megerősítik feltevésünket, hogy a cserében ez esetben is a szabad bázis, vagyis az ammónia vesz részt. A számított  $k$  érték viszont kisebb mint ami az ammónia bázikuságából következik. Ez feltehetően a folyamatban keletkező benzál-imin instabilis voltával magyarázható.

## Összefoglalás

Benzál-anilin és n-propil-amin-hidro-klorid, illetve ammónium-klorid reakciójában a savkatalizált amincsere folyamatát vizsgáltuk. A kísérleti adatok mindkét reakciónál összhangban vannak a korábbi közleményünkben feltételezett reakció-mechanizmussal. Valószínű, hogy a benzál-anilin és ammónium-klorid közötti

reakcióban gyorsan hidrolizálódó benzál-imin keletkezik. A kinetikai adatokból kiszámítottuk a n-propil-amin és az ammónia savi disszociációállandóját ( $1,76 \cdot 10^{-10}$ ,  $1,84 \cdot 10^{-9}$ ) E számított értékek jól egyeznek a GELSEMA és munkatársai kísérleti adataiból interpolációval nyert értékekkel ( $1,86 \cdot 10^{-10}$ , illetve  $1,96 \cdot 10^{-9}$ ) [11].

#### IRODALOM

- [1] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 77, 53, 1971.
- [2] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 147, 1971.
- [3] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 78, 158, 1972.
- [4] CORDES, E. H., W. P. JENCKS: Biochemistry, 1, 773, 1962, J. Amer. Chem. Soc., 84, 826, 1962.
- [5] KOEHLER, K., W. SANDSTROM, E. H. CORDES: J. Amer. Chem. Soc., 86, 2413, 1964.
- [6] CEHANSZKI, P. C.: Zs. org. Himii., VI, 788, 1970.
- [7] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat (megjelenés alatt).
- [8] KISS L., CSÁSZÁR J.: Magy. Kém. Folyóirat, 77, 559, 1971.
- [9] GELSEMA, W. J., C. L. DE LIGNY, A. G. REMIJNSE, H. A. BLIJLEVEN: Rec. Trav. Chim., 85, 647, 1966.
- [10] LÁNG L.: Absorption spectra in the ultraviolet and visible region. Akadémiai Kiadó, Bp. I, 115, II, 77, 1970.
- [11] GELSEMA, W. J., C. L. LIGNY, MELLE G. F. WISSERMAN: Rec. Trav. Chim., 84, 1129, 1965.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕНА АМИНА В РЕАКЦИИ БЕНЗАЛЯ-АНАЛИНА И N-ПРОПИЛА-АМИНА-ГИДРО-ХЛОРИДА А ТАКЖЕ АММОНИЯ-ХЛОРИДА

##### *И. Надь*

Мы исследовали процесс обмена амина в реакции бензиляналина и n-пропила-амина-гидро-хлорида а также аммония-хлорида в присутствии катализатора. Экспериментальные данные обеих реакций соответствуют механизму реакции, предположенному по результатам прежней публикации. Вероятно, что в реакции между бензалем-анилином и аммонием-хлоридом быстро возникает гидролизующий бензал-имин. Из кинетических данных мы высчитали постоянное кислотной диссоциации аммония ( $1,76 \cdot 10^{-10}$ , и  $1,84 \cdot 10^{-9}$ ). Эти полученные данные соответствуют тем данным которые были получены интерполяцией из экспериментальных данных Gelsema и его сотрудников ( $1,86 \cdot 10^{-10}$ , и  $1,96 \cdot 10^{-9}$ ) [11].

#### UNTERSUCHUNG DES AMINAUSTAUSCHES IN DER REAKTION VON BENZALANILIN UND N-PROPYL-AMIN-HYDROCHLORID BZW. AMMONIUMCHLORID

##### *P. Nagy*

Es wurde Vorgang des säurekatalysierten Aminaustauschs in der Reaktion des Benzalanilin und n-Propylaminhydrochlorid bzw. Ammoniumchlorid verfolgt. Die experimentellen Befunde stehen bei beiden Reaktionen im Einklang mit dem von uns in früheren Untersuchungen angenommenen Reaktionsmechanismus. Es ist wahrscheinlich, dass in der Reaktion zwischen Benzalanilin und Ammoniumchlorid ein schnell hydrolysierendes Benzalimin entsteht. Aus den kinetischen Daten wurde die Säure-Dissoziationskonstante des n-Propylamin und des Ammoniak errechnet ( $1,76 \cdot 10^{-10}$  bzw.  $1,84 \cdot 10^{-9}$ ). Diese berechneten Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den aus den experimentellen Daten von GELSEMA und Mitarbeitern mittels Interpolation gewonnenen Werten ( $1,86 \cdot 10^{-10}$  bzw.  $1,96 \cdot 10^{-9}$ ) [11].