

SCHIFF-BÁZISOK REAKCIÓJA ALDEHIDEKKEL

(Előzetes közlemény)

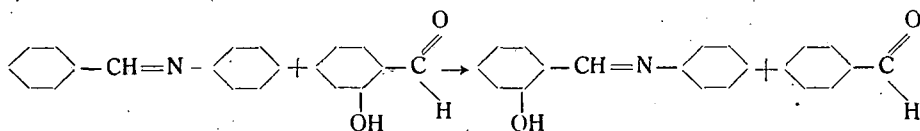
Írta: NAGY PÁL

Bevezetés

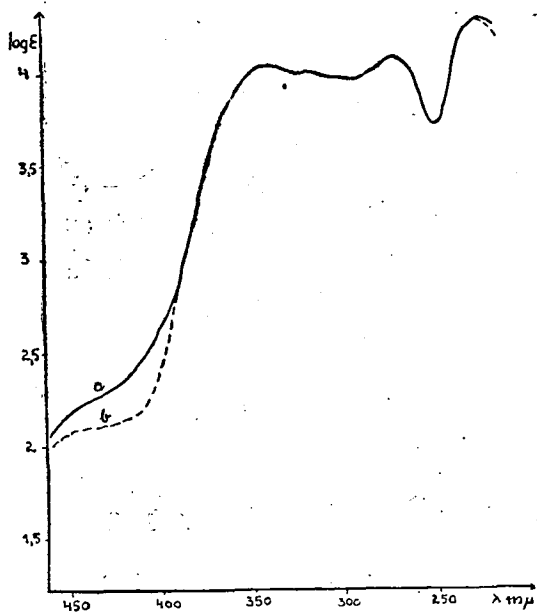
Ismeretes, hogy a Schiff-bázisok vagy azometinek aldehidek és ketonok, illetve primér aminek kondenzációs termékei. Előállításuk általában szerves oldószerekben lehetséges, sokszor a komponensek egyszerű összehozásával. A folyamat legtöbbször kvantitatív. A Schiff-bázisok víztartalmú oldószerekben, a bázis és a vízkoncentráció viszonyától függően kisebb-nagyobb mértékben komponenseikre hidrolizálnak [3]. Általában igen nagymértékű a hidrolízis, ha hidrogén ionok is vannak az oldatban. Víztmentes, elsősorban apoláris oldószerben a komponensekre történő szétesés nem következik be. Az előzőekkel bizonyos mértékig ellentétben álló folyamatot sikerült megfigyelnem. Az azometinokkal történő másirányú kísérleti munkám közben azt tapasztaltam, hogy néhány vizsgált Schiff-bázisnál abszolút közegben, az aldehid komponens egyszerűen kicserélhető. A kísérleti módszerről és az eredményekről az alábbiakban számolok be.

Kísérleti rész

1. Benzalanilin abs. etanolos oldatához ekvimoláris mennyiségű szalicilaldehidet adtam, s az így keletkezett oldat egy részét vízfürdőn melegítettem, másik részét szobahőmérsékleten állni hagytam. A szobahőmérsékleten tartott oldat néhány nap múlva, a melegített 10—15 perc múlva sárgászöldre színeződött és szaga a benzaldehidre emlékeztetett. Az oldat színképében 430 millimikron körül elősáv található, mely az oldat eredeti komponenseivel nem értelmezhető. Hires [2] vizsgálatai szerint az említett elősáv oldószerhatásnak tulajdonítható és az adott esetben, orto helyzetű hidroxil-szubsztituenst tartalmazó Schiff-bázis jelenlétére utal. A színkép és az oldat színe alapján feltételezhető, hogy a folyamatban 2-oxi-benzalanilin keletkezett:



A keletkezett termék izolálását és azonosítását a következő módon végeztem. 1 g benzánilint 20 ml abs. etanolban oldottam és ekvimoláris mennyiségű szalicilaldehidet adva hozzá, vízfürdőn melegítettem. Az oldat mintegy negyed-résztére bepárolva narancssárgára színeződött, azonban kristálykiválás erős lehűtés mellett sem következett be. Feltevésem szerint bezaldehid keletkezett melléktermékként, amely a kristályosodást megakadályozta. Ezért olyan oldószert kerestem, amelyben a benzaldehid oldódik, viszont a Schiff-bázis oldékonysága kicsi. A célnak vizes alkohol látszott megfelelőnek. A bepárolással kapott narancssárga oldatot 50 %-os etanolba öntöttem, s így igen finom eloszlású csakadék vált le, melyből állás után sárgászöld kristályos anyag keletkezett. A kapott termék etanolból átkristályosítva 50,5 fokon olvadt. 2-oxi-benzánilinnel keverve, op.: 50,5–51 C° [4], olvadáspont-depressziót nem tapasztaltam.



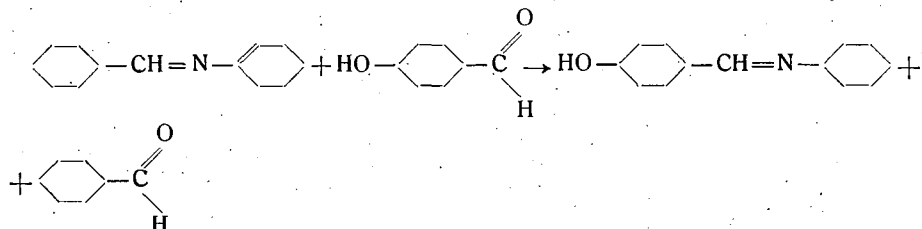
1. ábra

A fenti folyamatot sikerült úgy is megvalósítani, hogy a benzánilint toluolos oldatban hoztam össze szalicilaldehiddel. Bepárolás után az oldatból tú alakú kristályos anyag vált ki, mely abs. etanolból átkristályosítva, op: 49 C°. Az olvadáspont 2-oxi-benzánilinnel keverve nem változott. Az így kapott vegyületnek, mivel olvadáspontja másfél fokkal alacsonyabb, mint amit az irodalom megad, felvettem az elnyelési görbéjét is abs. etanolos oldatban. Az 1. ábrán tüntettem fel a 2-oxi-benzánilin. (a) és a toluolos oldatban cserével előállított anyag elnyelési görbéjét (b).

Mint látható a két anyag kémiailag azonos. Az elősávban mutatkozó eltérés oldószerhatás-differencia következménye, amely a vizsgált jelenség szempontjából kevésbé lényeges.

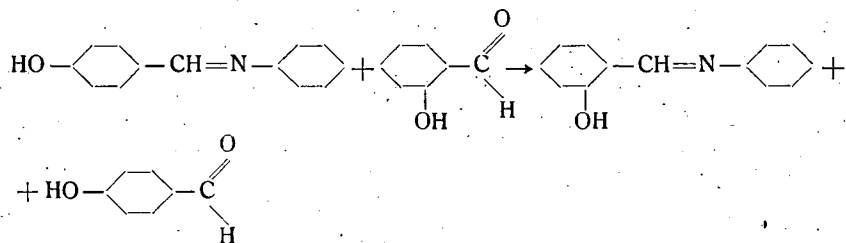
A további vizsgálatok azt mutatták, hogy az előzőekben vázolt aldehid csere, más esetekben is lehetséges. Az alábbiakban megemlítek néhány példát, ahol szintén sikerült a cserét elvégezni.

2. Benzánilint toluolban oldottam és ekvimoláris mennyiségű 4-oxi-benzaldehidet adtam hozzá, majd annyi abs. etanolt, hogy az aldehid éppen oldódjék. Néhány napi állás után az oldatból sárgás fehér csapadék vált ki, mely abs. etanolból átkristályosítva, op: 191—192 C°. 4-oxi-benzánilinnel keverve, melynek olvadáspontja 190—191 C° [1], az olvadáspont nem változott. Tehát valószínűleg az alábbi reakció folyt le:



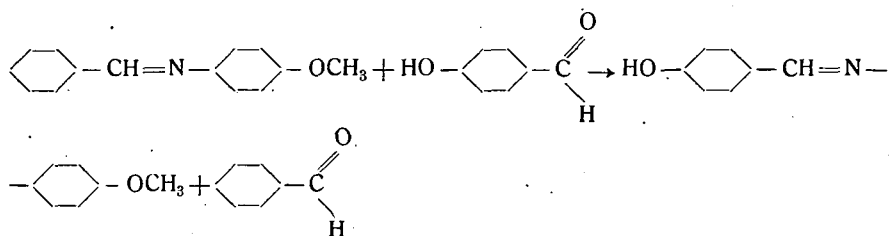
3. Benzánilint 3-oxi-benzaldehiddel összehozva, nem sikerült a csere lefutását eldönteni. Az oldat ugyan erősen benzaldehid szagú, de sem toluolos sem alkoholos oldatból nem sikerült kristályos terméket nyerni. A bepárolt alkoholos oldatot vízbe öntve, sárgás fehér amorf tömeg keletkezik, melyet nem sikerült megfelelően kristályosítani. Megjegyzendő, hogy a várt termék a 3-oxi-benzánilin is nehezen kristályosítható.

4. Sikerült elvégezni a cserét olyan esetben is, amikor a Schiff-bázis aldehid komponense már eredetileg hidroxil-szubsztituenst tartalmazott. Abs. etanol-toluol oldószerkeletben oldott 4-oxi-benzánilinhez ekvimoláris mennyiségű szalicilaldehidet adva, bepárolás után, sárga kristályos anyag vált ki. Alkoholból többször átkristályosítva, op: 50—50,5 C°, mely 2-oxi-benzánilinnel keverve nem változott. Feltehetően a következő folyamat játszódott le:



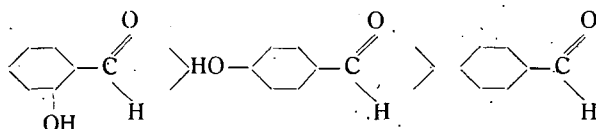
5. Az aminen szubsztituált Schiff-bázisok közül a benzál p-anizidinnel kíséreltem elvégezni az aldehid cserét. Benzál p-anizidint és ekvimoláris mennyiségű 4-oxi-benzaldehidet toluol-abs. etanol oldószerkeletben oldottam. Állás után az oldatból zöldes-fehér csapadék vált le, mely alkoholból

átkristályosítva, op: 206 C°. A termék p-oxi-benzál p-anizidinnel keverve olvadáspont-depressziót nem mutatott. Így a reakció valószínűleg a következő:



Az első szüredékből a kiindulási Schiff-bázis egy részét sikerült kikristályosítani, ami arra utal, hogy a fenti cserénél esetleg egyensúlyi rendszerrel kell számolni.

A közölt néhány aldehid csere ellentétes folyamatát preparatív nem sikerült kimutatni. Így a vizsgált Schiff-bázisok aldehid komponenseinek cserélhetősége alapján megállapítható, hogy a kérdéses aldehidek anilinhez mutatott affinitása a következő sorban csökken:



A Schiff-bázisok hidrolízisének eddigi vizsgálata összhangban van ezen tapasztalattal.

Jelen dolgozatomban közölt kísérleti adatok némileg a kiragadott példa jellegével bírnak és részleteikben még bizonyítást igényelnek, így további következtetések levonására egyelőre nem alkalmasak. Annyi azonban máris bizonyos, hogy az aldehidcserével szerezhető adatok, illetve a csere mechanizmusának felderítése nem lesz lényegtelen a Schiff-bázisok tulajdonságainak megismeréséhez.

IRODALOM

- [1] Herzfeld: Ber., 10, 1271, 1877.
- [2] Hires, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 120, 1958.
- [3] Hires, J.—Nagy, P.: Ped. Főisk. évkönyv. Szeged, 1960.
- [4] Schiff: Ann., 150, 194, 1869.

РЕАКЦИЯ БАЗ ШИФФА С АЛЬДЕГИДАМИ
(Предварительное сообщение)

И. Надь

У нескольких баз Шиффа, при растворении их в толуоле или в смеси абс. эталона с толуолом и простым добавлении альдегида, автору удалось — аменить альдегидный компонент. Образовавшая при этом новая база Шиффа была изолирована и на основе спектра поглощения идентифицирована. По склонности к замене и заменяемости можно установить последовательный порядок исследуемых альдегидов.

REACTION OF THE SCHIFF-BASES WITH ALDEHYDES
(Preliminary communication)

P. NAGY

In the case of the Schiff-Bases investigated in the toluene respectively in abs ethanol solvent-mixture — brought together in simple way — the exchange of the aldehyd component succided. The new Schiff-Base produced was isolated and identified on the base of m. p. and absorption spectrum respectively. On the base of the changing respectively exchanging of propriety the investigated aldehydes may be arranged in series.