

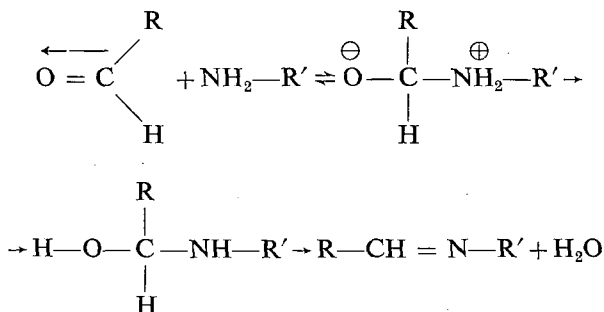
## SCHIFF-BÁZISOK KINETIKAI VIZSGÁLATA, VI.:

### Szubsztituenshatás az anilingyűrűn szubsztituált 2- és 4-oxi-benzál-anilinek képződésénél

Írta: NAGY PÁL és MOLNÁR ZSUZSANNA

A SCHIFF-bázisok savkatalizált képződésének mechanizmusa — mind pufferolt, mind pufferolatlan közegben — fő vonásaiban tisztázottnak tekinthető. [1], [2]. A katalizálatlan reakcióra feltételezett mechanizmus kísérleti igazolása azonban további vizsgálatokat igényel.

Valószínű, hogy a SCHIFF-bázisok katalizálatlan képződésére, az oxo-vegyületek kondenzációs reakcióra elfogadott alábbi mechanizmus alkalmazható [3].



A folyamatot a karbonil csoport indítja meg, amely az oxigén nagy elektronaffinitása miatt már alapállapotban is jelentékenyen polarizálódik. A pozitívvá vált C-atomhoz az amin-nitrogén dative beköt, majd protonvándorlással és végül vízvesztéssel stabilizálódik a képződmény.

A képződési folyamat sebesség — meghatározó lépése minden bizonnyal az amin és az aldehid egyesülésével létrejövő átmeneti-komplex képződése. A fenti reakció-mechanizmus alapján viszont várható, hogy e folyamat sebességét mind a karbonil C-atom, mind az amin-nitrogén elektronsűrűsége befolyásolja. Ennek igazolására azonban kísérleti adatok az irodalomban nem találhatók.

Az aminkomponensen levő szubsztituensek helye és minősége, valamint a képződési reakció sebessége közötti összefüggés megállapítása céljából, megvizsgáltuk az anilinen szubsztituált 2- és 4-oxi-benzál-anilinek képződési sebességét. A mérések nagy részét abs. etanolban végeztük, de néhány vegyületnél meghatároztuk a képződési

sebességeket acetonban és benzolban is. A reakció követésére, a keletkező Schiff-bázisok elnyelési színeképében jelentkező elősáv intenzitásának mérését alkalmaztuk és a sebességi állandókat másodrendnek megfelelően számoltuk.

A 25°-on abs. etanolban mért sebességi állandókat az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze:

1. táblázat

Ssz.	V e g y ü l e t	k (lit. mól. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )	log $\frac{k}{k_0}$	$\sigma$
1	2-oxi-benzál-4'-oxi-anilin	1,93	1,03	— 0,37
2	2-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	1,02	0,754	— 0,27
3	2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	0,45	0,398	— 0,17
4	2-oxi-benzál-3'-metil-anilin	0,32	0,250	— 0,07
5	2-oxi-benzál-3'-oxi-anilin	0,31	0,236	— 0,05
6	2-oxi-benzál-anilin	0,18	0	0
7	2-oxi-benzál-4'-Cl-anilin	0,043	— 0,622	+ 0,23

2. táblázat

Ssz.	V e g y ü l e t	k (lit. mól. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )	log $\frac{k}{k_0}$	$\sigma$
1	4-oxi-benzál-4'-oxi-anilin	5,92.10 <sup>-2</sup>	0,134	— 0,37
2	4-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	5,42. „	0,096	— 0,27
3	4-oxi-benzál-4'-metil-anilin	4,70. „	0,034	— 0,17
4	4-oxi-benzál-anilin	4,35. „	0	0
5	4-oxi-benzál-4'-Cl-anilin	3,06. „	— 0,153	+ 0,23

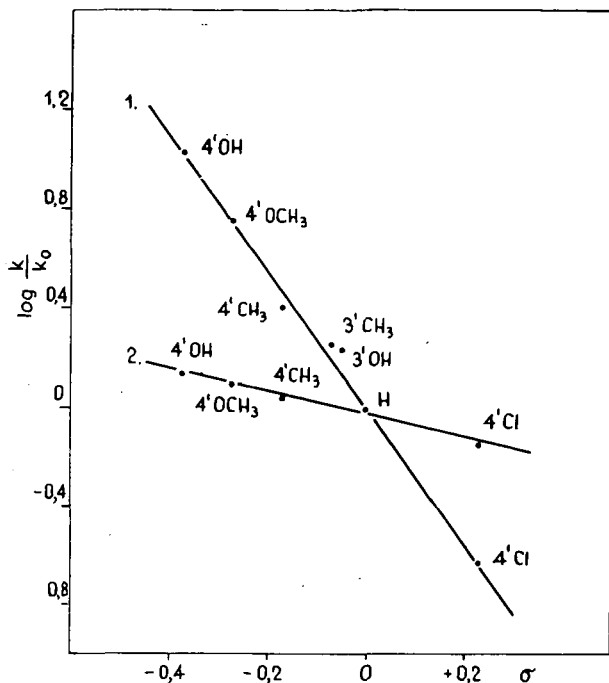
Tartalmazzák a táblázatok az egyes szubsztituensekhez tartozó HAMETT- $\sigma$  konstansokat is, melyeket DANIEL és BROWN, illetve TAFT munkáiból vettük [4,5]. A 3'OH származéknál a BAKER és SCHULGIN által meghatározott — 0,05 értéket használtuk [6].

Mint látható, a sebességi állandók a feltételezett reakciómechanizmusnak megfelelően annál nagyobbak, minél inkább elektronküldő az anilingyűrűn levő szubsztituens, vagyis minél nagyobb az amin-nitrogén elektronsűrűsége.

A HAMMETT egyenlet a vizsgált folyamatra,

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma,$$

ahol  $k$  az anilingyűrűn szubsztituált, és  $k_0$  a szubsztituátlan származék képződési sebessége. Ha az 1. és 2. táblázat adatait ezen egyenletnek megfelelően ábrázoljuk, az egyes pontok jó közelítéssel egyenesre esnek (1. ábra). A  $\sigma$  értéke 2-oxi-benzál-anilin-származékoknál — 2,8, míg 4-oxi-benzál-anilin-származékoknál — 0,47.



1. ábra. A képződési sebességek logaritmusának változása a szubsztituensek HAMMETT-f.  $\sigma$  értékének függvényében. 1. 2-oxi-benzál-anilin származékoknál, 2. 4-oxi-benzál-anilin származékoknál.

A 3. táblázatban néhány 2-oxi-benzál-anilin-származék benzolban és acetoneban mért képződési sebességét tüntettük fel.

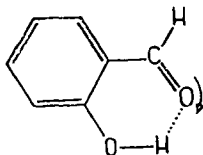
3. táblázat

Vegyület	k (lit. mól. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )	
	acetoneban	benzolban
2-oxi-benzál-anilin	1,3 · 10 <sup>-3</sup>	3 · 10 <sup>-4</sup>
2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	3,9 · 10 <sup>-3</sup>	7,6 · 10 <sup>-4</sup>
2-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	7,5 · 10 <sup>-3</sup>	1,6 · 10 <sup>-3</sup>

Összehasonlítva az 1. és 3. táblázat adatait, megállapítható, hogy a vizsgált vegyületek képződési sebességét jelentősen befolyásolja az alkalmazott oldószer. A 3. táblázatban feltüntetett sebességi állandókra is érvényes a HAMMETT-egyenlet, és a 2-oxi-benzál-anilin származékokra etanolban, acetoneban, benzolban meghatározott  $\rho$  értékek közelítőleg azonosak. Ez arra enged következtetni, hogy a különböző oldószereknek a képződési sebességre kifejtett hatása az aldehidkomponens solvatációjára vezethető vissza, és az aminkomponens e tekintetben nem játszik lényeges szerepet.

Érdekes, hogy a 2-oxi-benzál-anilinek képződési sebessége lényegesen nagyobb, mint a megfelelő 4-oxi-benzál-anilin származékoké. Az aldehidgyűrűn levő OH-csoport helyzetének különbségével ez a differencia nem értelmezhető, hiszen az o- és p-

helyzetű szubsztituens közelítőleg azonos mértékben befolyásolja a karbonil C-atom elektronsűrűségét [7]. Valószínűnek látszik, hogy a szalicilálanilinek viszonylag nagy képződési sebessége az aldehid-komponens belső hidrogénhid-kötésével értelmezhető. Az o- helyzetű OH és a karbonil-oxigén között létrejövő hidkötés ugyanis olyan elektroneltolódást eredményez [8, 9], amely növeli a karbonil-C-atom pozitivitását, s így nagyobb valószínűséggel keletkezik az aldehid-amin átmeneti komplex.



A belső hidkötést, az ilyen típusú vegyületeknél apoláris közegben infravörös spektrum segítségével igazolták [10, 11]. E módszerrel azonban nem dönthető el, hogy alkoholos közegben megmarad-e a belsőhid, vagy azt az oldott anyag és az oldószer kapcsolata váltja fel. Szalicilsav esetében elfogadott, hogy vizes közegben is belső hidkötés van a molekulában, s ez okozza, hogy erősebb sav, mint amit csupán a szubsztituenshatás alapján várni lehetne.

A fenti kísérleti adatok alapján fel kell tételezni, hogy a szalicilaldehid intramolekuláris hidrogénhidja alkoholos közegben sem szűnik meg, s e hidkötés okozza a 2-oxi-benzál-anilinek viszonylag nagy képződési sebességét. A szalicilaldehid belső hidkötését Kazicüna és munkatársai ugyancsak feltételezik alkoholban is, különböző oldószerekben meghatározott ultraibolya spektrum alapján [12, 13].

A 4. és 5. táblázatban néhány vegyület különböző hőmérsékleten meghatározott sebességi állandóit tüntettük fel.

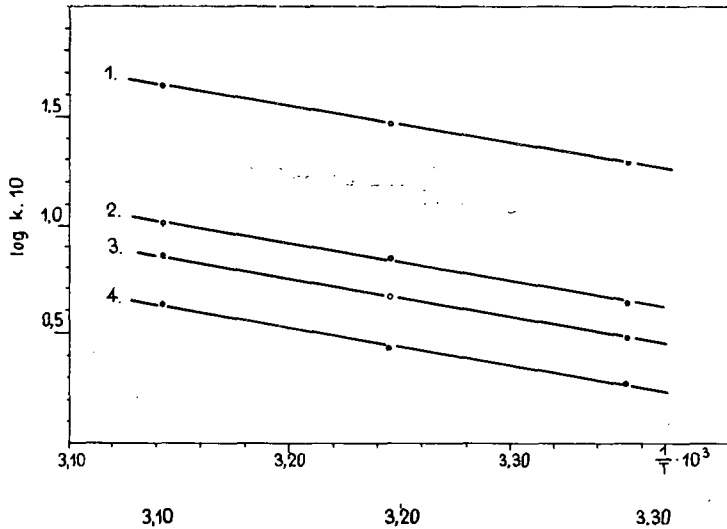
4. táblázat

Vegyület	k (lit. mól. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )			E <sub>akt.</sub> (k. kal/mól)
	25°	35°	45°	
2-oxi-benzál-4'-oxi-anilin	1,93	2,92	0,43	7,6
2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	0,45	0,67	1,00	7,7
2-oxi-benzál-3'-oxi-anilin	0,31	0,46	0,71	7,9
2-oxi-benzál-anilin	0,18	0,27	0,42	7,5

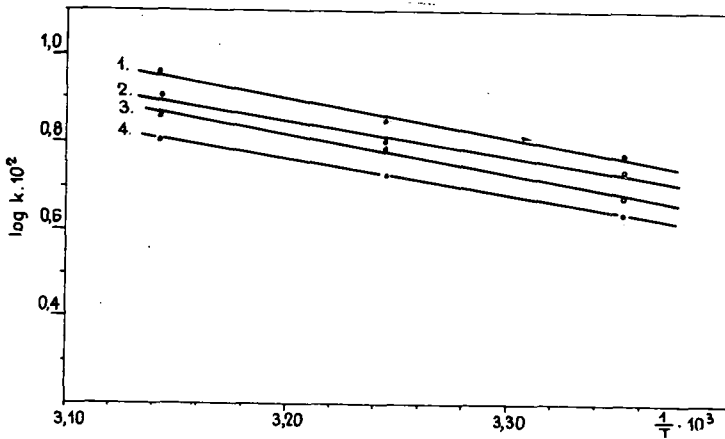
5. táblázat

Vegyület	k (lit. mól. <sup>-1</sup> min. <sup>-1</sup> )			E <sub>akt.</sub> (k. kal/mól)
	25°	35°	45°	
4-oxi-benzál-4'-oxi-anilin	5,92.10 <sup>-2</sup>	7,0.10 <sup>-2</sup>	9,09.10 <sup>-2</sup>	4,1
4-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	5,42. „	6,31. „	8,05. „	3,8
4-oxi-benzál-4'-metil anilin	4,70. „	6,16. „	7,22. „	4,2
4-oxi-benzál-anilin	4,35. „	5,31. „	6,40. „	3,8

A különböző hőmérsékleten meghatározott sebességi állandók logaritmusai  $1/T$ -vel szemben ábrázolva egyenest ad (2., 3. ábra), s az iránytangensekből számítottuk ki az aktiválási energiákat (4., 5. táblázat). Az így számított értékek a két vegyületcsoportnál külön-külön konstansnak tekinthetők, ezért feltételezhető, hogy a képződési folyamat aktiválási energiáját, döntően az aldehid aktivitásához szükséges energia határozza meg. E következtetés összhangban van a feltételezett reakciómechanizmussal.



2. ábra. A képződési sebességek logaritmusának változása a hőmérséklet reciprokának függvényében (4. táblázat adatai).



3. ábra. A képződési sebességek logaritmusának változása a hőmérséklet reciprokának függvényében (5. táblázat adatai).

Valószínű, hogy a 2- és 4-oxi-benzál-anilinek aktiválási energiája közti különbség, szintén a szalicilaldehid belső hídkötésével hozható kapcsolatba. A feltételezett reakciómechanizmus szerint ugyanis a szalicilaldehid intramolekuláris hídjának a

vízilépéskor meg kell szűnnie, és a fenolos hidroxil vagy az oldószerrel, vagy esetleg az azometin-nitrogénnel létesít új kapcsolatot. Ezen folyamatok energiamérlege jelentkezhet a 2-oxi-benzál-anilinek nagyobb aktiválási energiájában.

### Kísérleti módszer

A vizsgált SCHIFF-bázisokat a komponensek etanolos oldatának elegyítésével állítottuk elő. Tisztaságukat etanolból történt átkristályosítás után op. alapján ellenőriztük. Az oldószerek p. a. minőségűek voltak, melyeket szükség esetén víztelenítettünk és az esetleges savnyomok eltávolítása céljából kevés szilárd NaOH-ról desztilláltunk le.

A reagáló aldehideket és anilineket azonos koncentrációban alkalmaztuk, és a koncentrációk  $10^{-2}$  mól/lit. nagyságrendűek voltak. A reakciókat termosztátban vezettük le. Extinkció mérésre Spektromom 201 spektrofotométert és extinkciómétert használtunk, 1, 0,5 és 0,1 cm-es küvettákkal.

### Összefoglalás

Az anilingyűrűn szubsztituált 2- és 4-oxi-benzál-anilinek képződési sebességét tanulmányozva megállapítható:

1. A reakciósebesség annál nagyobb, minél inkább elektronküldő szubsztituenst tartalmaz az anilingyűrű.

2. A mérési adatokra érvényes a HAMMETT-egyenlet, amelynek  $\rho$  értéke függ az aldehyd minőségétől, de azonos aldehyd esetén független az oldószertől.

3. A 2-oxi-benzál-anilinek képződési sebessége lényegesen nagyobb, mint a 4-oxi-benzál-anilineké. E tapasztalatot a szalicilaldehyd intramolekuláris hidkötésével értelmeztük. Valószínű, hogy e belső hidrogénhid okozza a 2-oxi-benzál-anilinek nagyobb aktivitási energiáját is.

4. A kísérleti tapasztalatok összhangban vannak a feltételezett reakciómechanizmussal.

### IRODALOM

- [1] G. KRESZE, H. MANTHEY: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Physik Chem. 58, 118, 1954.
- [2] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl. 217, 1964.
- [3] G. KRESZE, H. GOETZ: Z. Naturforsch. 7, 376, 1955.
- [4] D. H. MC. DANIEL, H. C. BROWN: J. Org. Chem. 23, 420, 1958.
- [5] R. W. TAFT: J. r. Fifth Natl. Org. Chem. Symp. Jun. 17, 1957.
- [6] A. W. BAKER, A. T. SCHULGIN: J. Am. Chem. Soc. 81, 1523, 1959.
- [7] R. W. TAFT: J. Am. Chem. Soc. 74, 3120, 1952.
- [8] C. A. COULSON: Hydrogen Bonding. Pergamon Press. 1959. 339 o.
- [9] B. EDA, K. ITO: Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 164, 1957.
- [10] G. E. HILBERT, O. R. WULF, S. B. HENDRICKS, U. LIDDEL: J. Am. Chem. Soc. 58, 548, 1936.
- [11] S. B. HENDRICKS, O. R. WULF, F. E. HILBERT, U. LIDDEL: J. Am. Chem. Soc. 58, 1991, 1936.
- [12] L. A. KAZICUNA, N. B. KUPLETSZKAJA, L. L. POLSZTJANKO, B. SZ. KUKOTY, JU. A. KOLESZNYIK, A. P. TYERESZTYEV: Zs. Obsej. Himij. 31, 313, 1961.
- [13] L. A. KAZICUNA, N. B. KUPLETSZKAJA, B. SZ. KUKOTY, L. L. POLSZTJANKO, JU. A. KOLESZNYIK, V. V. MISCENKO: Fiziceszkie probl. szpektroszkopij, 1. 279, 1962.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАЗ – Schiff, VI.:  
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЁННЫХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ 2-И 4-ОКСИ-БЕНЗАЛ  
АНИЛИНОВ, ЗАМЕЩЁННЫХ НА АНИЛИНОВОМ КОЛЬЦЕ

П. Надь и Ж. Молнар

Рассматривая скорость образования 2-и 4 окси-бензал-анилинов, замещённых на анилиновом кольце устанавливается:

1. Скорость реакции тем большая, чем более электроны посылающие замещённые содержит анилиновое кольцо.

2. Для данных меры действительным является „уравнение-Хамметт”, значение  $\rho$  которого зависит от качества альдегида, но в случае тождественного альдегида оно независимо от растворителя.

3. Скорость образования 2-окси-бензал-анилинов значительно большая скорости 4-окси-бензал-анилинов. Этому опыту мы дали толкование с интрамолекулярной мостиковой связью салицилового альдегида. Вероятно, что этот внутренний гидрогенид вызывает большую активизирующую энергию 2-окси-бензал-анилинов.

4. Опыты исследований находятся в соответствии с предполагаемыми механизмом реакции.

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER SCHIFF-BASEN, VI.:

*Substituenteneffekt bei der Bildung der am Anilinring substituierten  
2- und 4-Oxy-benzal-aniline*

Von

*P. Nagy und Zs. Molnár*

Die Untersuchung der Bildungsgeschwindigkeit der am Anilinring substituierten 2- und 4-Oxy-benzal-aniline ergab folgendes:

1. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist um so grösser, je mehr elektronenentsendend der am Anilinring enthaltene Substituent ist.

2. Für die Messtaden gilt die HAMMETT'sche Gleichung, deren  $\rho$ -Wert abhängig ist von der Qualität des Aldehyds, bei gleichen Aldehyden aber unabhängig vom Lösungsmittel.

3. Die Bildungsgeschwindigkeit der 2-Oxy-benzal-Aniline ist wesentlich grösser als die der 4-Oxy-benzal-Aniline, was wir mit der intramolekulären Brückenbindung des Salicylaldehyds erklären. Wahrscheinlich ist auch die grössere Aktivierungsenergie der 2-oxi-benzal-aniline durch diese innere Wasserstoffbrücke verursacht.

4. Die experimentellen Erfahrungen stehen im Einklang mit dem vermuteten Reaktionsmechanismus.