

SCHIFF-BÁZISOK KINETIKAI VIZSGÁLATA, VII.:

Az aldehidkomponensen levő szubsztituensek hatása a képződési sebességre

Írta: NAGY PÁL

Előző közleményünkben megállapítottuk, hogy a 2-, és 4-oxi-benzál-anilin származékok képződési sebességét, az aminkomponens szubsztituensei a feltételezett reakciómechanizmusnak megfelelően befolyásolják [1]. Az aldehidgyűrűn levő szubsztituensek hatására BLOCH és CHAUDE mérési adataiból lehet bizonyos következtetéseket levonni [2].

A nevezett szerzők p-toluidin és benzaldehid származékok reakcióit tanulmányozták 60%-os etanol-víz-elegyben, puffertolt közegben, és amin felesleg mellett határozták meg a képződési sebességeket. Ezen adatokra alkalmaztam a HAMMETT-f. összefüggést σ^+ értékekkel, melyeket OKAMO és BROWN munkájából vettem [3]. A p-szubsztituált származékokra vonatkozó eredményeket az 1. táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat

$t=19,5^\circ$

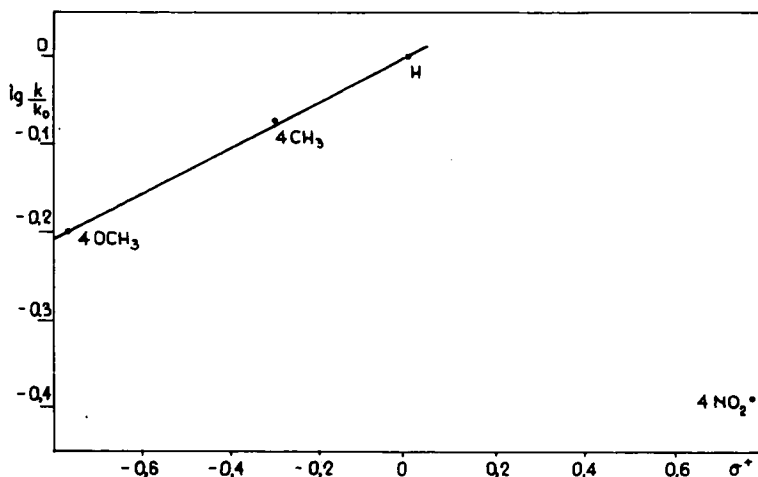
Vegyület	k (lit. mól. ⁻¹ min. ⁻¹)	$\log \frac{k}{k_0}$	σ^+
4-metoxi-benzál-4'-metil-anilin	0,220	-0,200	-0,764
4-metil-benzál-4'-metil-anilin	0,294	-0,073	-0,306
benzál-4'-metil-anilin	0,348	0,000	0,000
4-nitro-benzál-4'-metil-anilin	0,142	-0,389	+0,777

A táblázat adatait a

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma^+ \quad (1)$$

egyenletnek megfelelően ábrázolva az első három vegyületre vonatkozó mérési pontok igen jó közelítéssel egyenesre esnek, melynek iránytangense +0,27 (1. ábra). A 4-nitro-benzál-4'-metil-anilin képződési sebessége azonban lényegesen kisebb, mint ami a 4-NO₂ csoport σ^+ értékének megfelelően. Valószínű, hogy e tapasztalat az aldehidkomponens szolvatációjával hozható kapcsolatba, és nem az (1) egyenlet ér-

vénytelenségét jelenti a vizsgált folyamatra. E kérdés tisztázása céljából megvizsgáltam az 1. táblázatban látható vegyületsoport képződési sebességét etanolban és benzolban. A mérési eredményeket a 2. és 3. táblázatban dolgoztam fel.



1. ábra: A képződési sebességek logaritmusának változása a szubsztituensek HAMMETT-f. σ^+ értékének függvényében, az aldehidgyűrűn szubsztituált benzál-4'-metil-anilineknél

2. táblázat
oldószer: etanol

$t = 25^\circ$

Vegyület	k (lit. mól. ⁻¹ min. ⁻¹)	σ^+
4-metoxi-benzál-4'-metil-anilin	$2,5 \cdot 10^{-3}$	-0,764
4-metil-benzál-4'-metil-anilin	6,1. „	-0,306
benzál-4'-metil-anilin	kb. $1 \cdot 10^{-2}$ *	0,000
4-klór-benzál-4'-metil-anilin	$8,4 \cdot 10^{-3}$	+0,112
4-nitro-benzál-4'-metil-anilin	6,6. „	+0,777

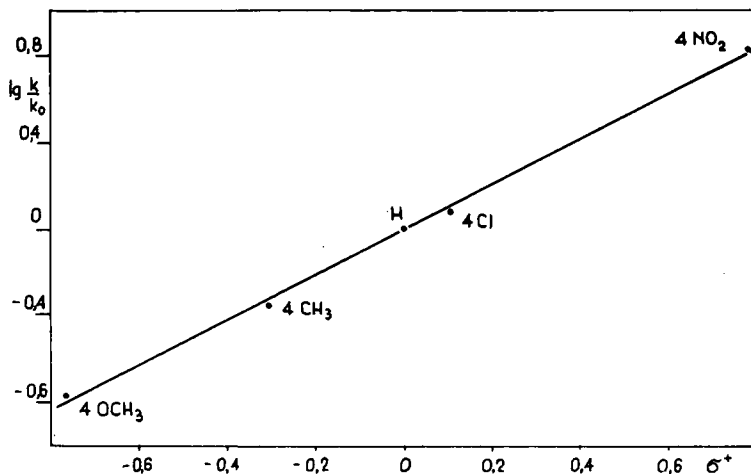
* A benzaldehid gyors oxidációja miatt pontos értéket nem tudtam meghatározni.

3. táblázat
oldószer: benzol

$t = 25^\circ$

Vegyület	k (lit. mól. ⁻¹ min. ⁻¹)	$\log \frac{k}{k_0}$	σ^+
4-metoxi-benzál-4'-metil-anilin	$1,4 \cdot 10^{-4}$	-0,772	-0,764
4-metil-benzál-4'-metil-anilin	3,6. „	-0,362	-0,306
benzál-4'-metil-anilin	8,3. „	0,000	0,000
4-klórbenzál-4'-metil-anilin	$1,0 \cdot 10^{-3}$	+0,081	+0,112
4-nitro-benzál-4'-metil-anilin	5,5. „	+0,822	+0,777

Mint látható, benzolos oldatban a feltételezett reakciómechanizmusnak [1] megfelelően változik a reakciósebesség, vagyis a sebességi állandó annál nagyobb, minél elektronvonzóbb szubsztituenszt tartalmaz az aldehidgyűrű, illetve ennek megfelelően minél pozitívabb a karbonil-C-atom. Ezen adatokra érvényes a Hammett-egyenlet (1), és a $\rho = 1,05$ (2. ábra).



2. ábra: A képződési sebességek logaritmusának változása benzolos oldatban, a szubsztituensek HAMMETT-f. σ^+ értékének függvényében, az aldehidgyűrűn szubsztituált benzál-4'-metil-anilineknél

Alkoholos közegben felülről lefelé haladva a táblázatban, a sebességi állandók értéke kezdetben nő, majd az elektronvonzó szubsztituenseket tartalmazó vegyületeknél fokozatosan csökken. Az utóbbi értékek — hasonlóan az 1. táblázat 4. vegyületére vonatkozó adathoz — jelentősen eltérnek a Hammett-egyenlettől. Mindvégig csökken e sorban az etanolban és benzolban mért sebességi állandók hányadosa. Míg a 4-meteoxi-benzál-4'-metil-anilinnél e hányados értéke 17,85, a 4-nitro-benzál-4'-metil-anilin etanolban és benzolban mért képződési sebessége alig különbözik egymástól. Az alkoholnak e folyamatra kifejtett speciális hatása tehát fokozatosan megszűnik, amint nő az aldehidgyűrűn levő szubsztituens elektronvonzó sajátsága.

E tapasztalat szintén arra utal, hogy a különböző oldószereknek a képződési sebességre kifejtett hatása, az aldehidkomponens solvataációjára vezethető vissza. Miután alkoholokban, vízben, viszonylag igen nagy a képződési sebesség, valószínű, hogy ezen oldószerek hidrogén-kötést létesítve a karbonil-oxigénnel, növelik a karbonil-C-atom pozitivitását, és az elősegíti az aminkomponenssel történő eredményes ütközést. Ha viszont az aldehidgyűrű elektronvonzó szubsztituenszt tartalmaz, a karbonil-C-atomon keresztül csökken az oxigén elektronsűrűsége is, így a hidrokötés kisebb valószínűséggel alakul ki, illetve gyengébb, ezért az alkoholban és benzolban mért képződési sebesség kevésbé különbözik egymástól. A sebességi állandóknak, alkoholos és vizes közegben a HAMMETT-egyenlettől való eltérését tehát, az oldószer és az aldehidkomponens kölcsönhatása okozza. Megjegyzendő, hogy e probléma azon feltevésével is értelmezhető, mely szerint az alkohol mint savkatalizátor szerepel a folyamatban [4].

A fentiek figyelembevételével tehát megállapítható, hogy a vizsgált SCHIFF-bázisok képződési sebességét mind az aldehid, mind az aminkomponensen levő szubsztituensek a feltételezett reakciómechanizmusnak megfelelően változtatják. Így e mechanizmus – más kísérleti eredményeket és elméleti megfontolásokat is figyelembe véve – helyesnek tekinthető.

A vizsgálatnál alkalmazott kísérleti módszer azonos az előző közleményben ismertetett módszerrel.

IRODALOM

- [1] NAGY P., MOLNÁR Zs.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl. 1966.
- [2] O. BLOCH, CHAUDE: Comt. Rend. 14, 804, 1954.
- [3] Y. OKAMO, H. C. BROWN: J. Org. Chem. 22, 485, 1957.
- [4] G. KRESZE, K. BECKER: Z. Naturforsch, 12, B. 45, 1957.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БАЗ – Schiff, VII.:
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЁННЫХ, НАХОДЯЩИХСЯ НА
АЛЬДЕХИДНОМ КОМПОНЕНТЕ НА ОБРАЗУЮЩУЮСЯ СКОРОСТЬ

П. Надь

На основе предположенного механизма-реакции для некатализируемого образования баз- Schiff ожидаемое, что скорость образования тем больше, чем позитивнее является карбонил — С — атом.

Рассматривая реакцию р-замещённых бензальдегидов и р-толуидина в бензольном растворе, замещённое влияние — соответствующее этому. Для мерных постоянных скорости действительным является уравнение — Hammett ($\rho = 1,05$).

В алкогольной среде основную тенденцию влияния замещённых отчасти покрывает сольватацией альдегидного компонента. На эту сольватацию увеличивающую скорость реакции имеет влияние замещённые, но противоположное с первым.

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN DER SCHIFF-BASEN, VII.:

Die Wirkung der an der Aldehydkomponente befindlichen Substituenten auf die Bildungsgeschwindigkeit

Von

P. Nagy

Auf Grund des für die unkatalysierte Bildung von Schiff-Basen angenommenen Reaktionsmechanismus ist zu erwarten, dass die Bildungsgeschwindigkeit um so grösser ist, je positiver das Karbonyl-C-Atom.

Untersuchung der Reaktion p-substituierter Benzaldehyde und des p-Toluidins in benzoliger Lösung lässt eine entsprechende Substituentenwirkung feststellen. Für die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten gilt die HAMMETT'sche Gleichung ($\rho = 1,05$).

Im alkoholischen Medium wird die Grundtendenz der Substituentenwirkung durch die Solvation der Aldehydkomponente teilweise verdeckt. Diese Solvation nämlich, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigt, wird von den Substituenten ebenfalls beeinflusst, aber der obigen Weise entgegengesetzt.