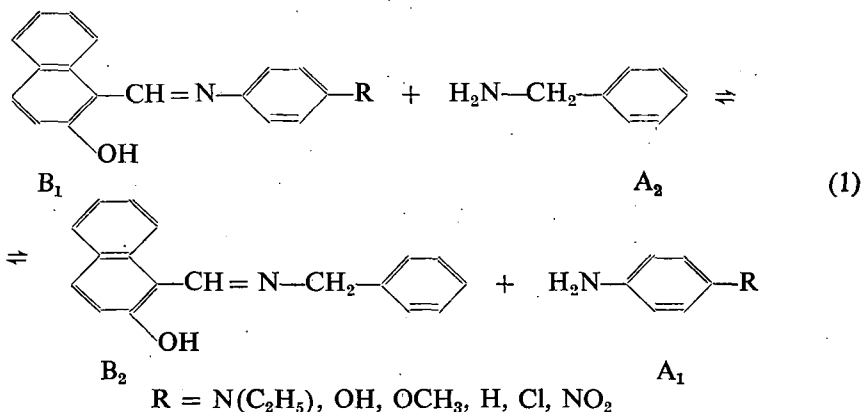


SZUBSZTITUENSHATÁS A SCHIFF-BÁZISOK AMINCSERÉJÉNÉL, III.

NAGY PÁL és HERZFELD ROZÁLIA*

Előző közleményeinkben [1, 2] 2-hidroxi-benzilidén-p-Cl-anilin és különböző szubsztituenseket tartalmazó anilinek, illetve R, R' szubsztituált benzál-anilinek és butil-amin reakcióját vizsgáltuk. Az első folyamatnál megállapítottuk, hogy az amin-csere sebessége annál nagyobb, minél bázikusabb a cserélő amin, vagyis annál gyorsabb a reakció, minél inkább elektronküldő az anilin szubsztituense. A második folyamatban viszont azoknál a benzál-anilin származékoknál tapasztaltuk az amin-csere nagyobb sebességét, melyeknél az anilingyűrűn elektronvonzó szubsztituens van. A sebességi állandó lényegében mindkét folyamatnál a HAMMETT-féle egyenletnek megfelelően változik a szubsztituenskonstansokkal. A második folyamatnál azonban ha Cl szubsztituens van a Schiff-bázis anilingyűrűjén, akkor az amincsere sebessége kisebb mint ami a HAMMETT-egyenletnek megfelelne. Az utóbbi megfigyélést kívántuk tovább vizsgálni 2-hidroxi-1-naftaldehidből és p-szubsztituált anilinek-ből keletkező Schiff-bázisok amincserejénél, amely benzil-amin alkalmazásával az alábbi egyenlet szerint játszódik le:



Kísérleti rész

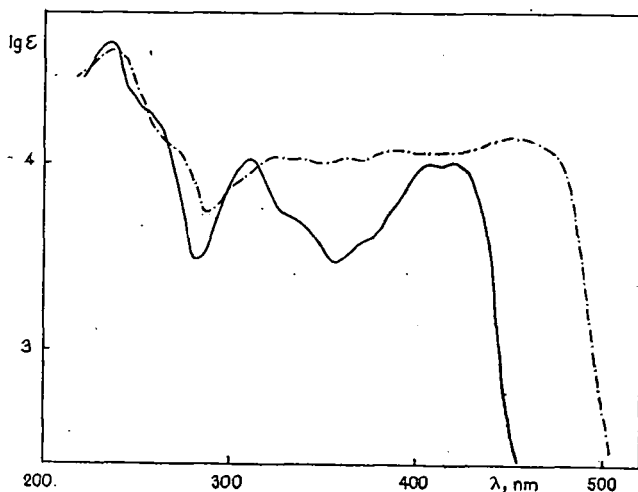
A kinetikai méréseket 25°C-on, absz. etanolban végeztük. Figyelembe véve, hogy a kiindulási (B₁) és a keletkező Schiff-bázis (B₂) elnyelési görbéje jelentősen különbözik (pl. 1. ábra), a reakció követésére spektrofotometriás módszert alkalmaz-

* A kísérleti munkában Székely Zsuzsanna matematika—kémia szakos hallgató is részt vett.

tunk. 460 nm környezetében mértük a reakcióelegy abszorpciójának csökkenését, és a B_1 bázis mindenkori koncentrációját a

$$b_0 - x = \frac{(E - E_v) b_0}{E_k - E_v} \quad (2)$$

összefüggéssel számoltuk, ahol E_k a $t=0$ időhöz tartozó, E a reakció alatt és E_v a reakció végén mért fényelnyelés, 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztatva. Külön meghatározva a reakcióban keletkező termékek elnyelési görbéjét, és azt összehason-



1. ábra. N-(2-hidroxi-1-naftilidén)-benzil-amin (—) és N-(2-hidroxi-1-naftilidén)-4-OCH₃-anilin (---) elnyelési görbéje absz. etanolban

lítva az amincsere lejátszódása után a reakcióelegy fényelnyelésével megállapítottuk, hogy az (1) folyamat gyakorlatilag teljesen lejátszódik a felső nyíl irányában.

A reakció sebességének mérésekor a B_1 bázis kezdeti koncentrációját $0,5 \cdot 10^{-4}$ és $2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ között, a benzil-amin koncentrációját $1 \cdot 10^{-3}$ és $3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ között változtattuk.

A vizsgált Schiff-bázisokat a komponensek etanos oldatának összeöntésével állítottuk elő, majd átkristályosítás után a tisztaságukat op-méréssel ellenőriztük. A benzil-amint minden beméréshez frissen desztilláltuk.

Kísérleti eredmények

A kiindulási Schiff-bázis koncentrációjának csökkenése — hasonlóan a korábban vizsgált folyamatokhoz — másodrendnek megfelelő sebességi egyenlettel írható le, s miután az átalakulás gyakorlatilag egyirányú, a sebességi állandót a

$$k = \frac{2,3}{(a_0 - b_0)t} \lg \frac{b_0(a_0 - x)}{a_0(b_0 - x)} \quad (3)$$

összefüggéssel számoltuk, ahol x a keletkező termékek koncentrációja, és $b_0 = [B_1]_0$, $a_0 = [A_2]_0$. Az így számított sebességi állandókat egy mérési sorozatra az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

A (3) egyenlettel számított sebességi állandók *N*-(2-hidroxi-1-naftilidén)-4-OCH₃-anilin és benzil-amin reakciójában, 25 °C-on, absz. etanolban. $b_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $a_0 = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³, $l = 0,5$ cm

| t min | E 450 nm | k dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹ |
|----------|-------------|------------------------------------------------------------|
| 0 | 0,787 | — |
| 1,87 | 0,695 | 22,75 |
| 3,37 | 0,630 | 22,67 |
| 6,05 | 0,530 | 22,54 |
| 8,15 | 0,465 | 22,35 |
| 10,71 | 0,392 | 22,65 |
| 15,45 | 0,287 | 22,93 |
| 29,55 | 0,120 | 23,21 |
| 50,28 | 0,044 | 22,97 |
| ∞ | 0,018 | — |

középérték: 22,76

A sebességi állandó az anilinyűrűn levő szubsztituenstől függően, a 2. táblázat adatai szerint változik.

2. táblázat

Az (1) folyamat sebességi állandója különböző szubsztituenseknél 25 °C-on, absz. etanolban

| R | k dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹ |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| N(C ₂ H ₅) ₂ | 11,6 |
| OH | 22,0 |
| OCH ₃ | 22,9 |
| CH ₃ | 33,4 |
| H | 41,2 |
| Cl | 34,1 |
| NO ₂ | 34,8 |

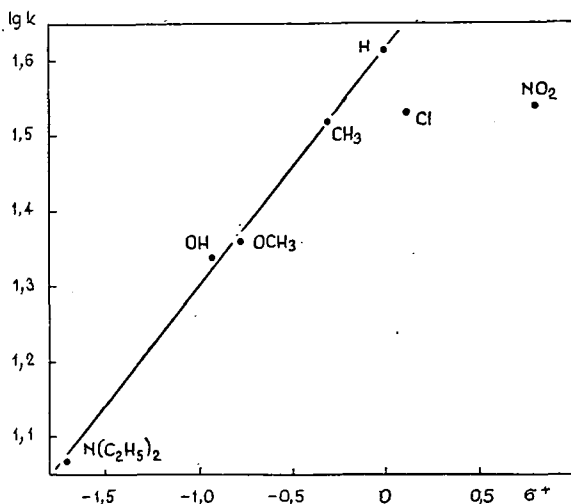
A táblázatban feltüntetett adatok a különböző kiindulási koncentrációkkal mért sebességi állandók középértékei. Az egyes mérések eltérése a középértéktől kisebb, mint ±5%.

Kísérleti eredmények értelmezése

A 2. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a szubsztituenshatás megfelel annak a feltételezésnek, hogy a Schiff-bázisok elektrofil reagensként vesznek részt a folyamatban, ezért az amincseré sebessége annál kisebb, minél inkább elektronküldő.

a szubsztituens. Ez a tapasztalat összhangban van az amincsere CORDES és JENCKS [3] által feltételezett mechanizmusával, amely szerint egy geminális diamin átmeneti komplexen keresztül játszódik le a folyamat. Bár ABBOT és MARTEL [4] kétségbe vonja e feltételezés helyességét, a saját korábbi [1, 2, 5] és jelenlegi vizsgálataink eredményei is ezzel a reakciómechanizmussal értelmezhetők, s így támogatják annak feltételezését.

A mért sebességi állandókra a HAMMETT-egyenlet alkalmazását a 2. ábra szemlélteti. Az adatok többsége jó közelítéssel egyenesre esik, és ρ értéke 0,33, ami azonos a korábban vizsgált hasonló folyamatnál meghatározott értékkel [2]. A Cl és NO₂ származékra vonatkozó adatok azonban a kísérleti hibákat meghaladó mértékben az egyenes alatt vannak. A Cl szubsztituensnél ugyanezt tapasztaltuk a szalicilidén-anilin származékok és butil-amin reakciójában is. Ennek magyarázata feltételezésünk szerint



2. ábra. A Hammett-egyenlet alkalmazása a 2. táblázatban levő mérési adatokra

az, hogy az o-helyzetben OH-csoportot tartalmazó Schiff-bázisok belső hidrogénkötése jelentősen növeli az amincsere sebességét, miután a hídkötés eredményeként bekövetkező elektroneltolódás fokozza az azometin C-atom elektrofil jellegét, illetve a hidrogénkötésből a N-atom protonálódása is bekövetkezhet, s ez szintén elősegíti az amincsere lejátszódását. Viszont a Schiff-bázis molekulában levő elektronvonzó szubsztituensek csökkentik a hídkötés kialakulásának valószínűségét, a N-atom protonálódását, ezért egy részt kicsi a reakciókonstans ρ értéke, másrészt a Cl és NO₂ szubsztituenseknél a sebességi állandó kisebb, mint ami a HAMMETT-egyenletnek megfelelne.

Összefoglalás

Az anilingyűrűn p-helyzetben levő szubsztituensek hatását vizsgáltuk az N(2-hidroxi-1-naftilidén)-anilinek benzil-ammal lejátszódó amincserejénél. A tapasztalt szubsztituenshatás összhangban van a korábban feltételezett reakciómechaniz-

mussal. A reakciókonstans viszonylag kis értékét (0,33), és Cl-, illetve NO₂-származékoknál a vártnál kisebb sebességi állandót a Schiff-bázis molekulák belső hidrogénkötésével, az azometin nitrogén protonálódásával értelmeztük.

IRODALOM

- [1] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79. 145. 1973.
- [2] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 92. 1974.
- [3] E. H. CORDES AND W. P. JENCKS: J. Amer. Chem. Soc., 84. 826. 1962.
- [4] E. H. ABBOT AND A. E. MARTELL: J. Amer. Chem. Soc., 93. 5852. 1971.
- [5] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 158. 1972.

SUBSTITUENTENWIRKUNG BEIM AMIN-AUSTAUSCH DER SCHIFF-ASEN III.

PÁL NAGY und ROSALIE HERZFELD

Es wurde die Wirkung der am Anilinning in p-Position befindlichen Substituenten beim mit Benzylamin stattfinden den Aminaustausch der N(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-aniline untersucht. Die beobachtete Substituentenwirkung steht im Einklang mit dem früher vermuteten Reaktionsmechanismus. Der relativ kleine Wert der Reaktionskonstante (0,33) und die bei Cl- bzw. NO₂-Derivaten kleiner als erwartet ausfallende Geschwindigkeitskonstante wird mit der endogenen Wasserstoffbindung der Schiff-Basis-Moleküle, mit der Stickstoffprotonierung des Azometin interpretiert.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩАТЕЛЯ ПРИ АМИНОВОМ ОБМЕНЕ АНИЛА (III)

ПАЛ НАДЬ—РОЗАЛИЯ ХЕРЗФЕЛЬД

В нашей работе мы исследовали влияние замещателей, находящихся на кольце анилина в оложении «р», при аминном обмене реакции N(2-гидроокиси-I-металлического соединения нафталина)-анилина и бензин-амин. Влияние замещателя проходило в соответствии заранее ожидаемым механизмом реакции. Сравнительно небольшую величину константа реакции (0,33) и более низкий, чем ожидали, констант скорости производных Cl и NO₂ мы объясняли внутренними связями водорода молекул анила (базиса Schiff) и протонированием азометина азота.