



## REFRAKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER AZOMETHIN-BINDUNG IN SCHIFF-BASEN

Von J. HIRES und H. JANCSÓ

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged  
(Eingegangen am 2. Juni 1956)

Es wurden die Molrefraktionen einiger aliphatischen und aromatischen Schiff-Basen bestimmt. Wir haben festgestellt, dass für die Exaltation und Bindungsrefraktion des Azomethin-Radikals keine Konstantwerte festzustellen sind. Bei aliphatischen Verbindungen nimmt die Exaltation und Bindungsrefraktion mit der Länge der Kohlenkette zu.

Die C=N Doppelbindung wurde zuerst von BRÜHL [3] bei den Oximen studiert, aber ohne Mitteilung konkreter Refraktionswerte. EISENLOHR [5] hat für die Exaltation der Azomethin-Bindung aus der Molrefraktion mehrerer Schiff-Basen einen Durchschnittswert von 1,26 ccm angeben. Später wird von den meisten Autoren die von AUWERS und OTTEN gemachte Angabe verwertet und als richtig akzeptiert. KIRRMAN und LAURENT [6] konnten aus der Molrefraktion einiger gesättigter und ungesättigter aliphatischer Schiff-Verbindungen eine durchschnittliche Exaltation von 0,95 ccm feststellen. TIOLLAIS [11] fand, dass ein festgesetzter Wert für die Exaltation des Azomethinradikals nicht festgestellt werden kann.

Bei der Durchführung anderer Untersuchungen mit Schiff-Basen erwies es sich als notwendig zu entscheiden inwiefern die mitgeteilten Exaltationswerte als reelle Werte gelten können, bzw. inwiefern die Polarisierbarkeit der Azomethin-Bindung durch verschiedene Substituenten verändert wird.

### *Messung der Refraktion und Berechnung der Bindungsrefraktion*

Ausser der allgemein benützten, auf Grund der Abweichung von der Additivität der Atomrefraktion berechneten Exaltation wird auch die Bindungsrefraktion des Azomethinradikals angegeben. Die Methode der Bindungsrefraktion ist auch bei der Untersuchung anderer Bindungstypen mit Erfolg zu benutzen [8], [9]. Wenn  $R_M$  die festgestellte Molrefraktion,  $R_k$  die Refraktion der mit  $k$  bezeichneten Bindung und  $Z_k$  die Zahl dieser Bindungen bedeutet, so ist:

$$R_M = \sum_k Z_k R_k \quad (1)$$

Die durchschnittliche Polarisierbarkeit des Moleküls beträgt:

$$\bar{a} = \sum_k Z_k \bar{a}_k \quad (2)$$

wo  $\bar{\alpha}_k$  die durchschnittliche Polarisierbarkeit der mit  $k$  bezeichneten Bindung bedeutet, welche aus der Bindungsrefraktion nach der Formel

$$\bar{\alpha}_k 10^{24} = \frac{3R_k}{4\pi N} \quad (3)$$

berechnet werden kann.

Die Berechnung der Bindungsrefraktionen ermöglicht die Gleichung (1), wobei als Modelle Molekültypen zu wählen sind, bei denen die Additivität mit grosser Annäherung gültig ist (Tab. 1). So kann aus den Molrefraktionsdaten 6,818 des Metans die C-H Bindungsrefraktion, und dann in Kenntnis dieser die C-C Bindungsrefraktion aus jedem beliebigen Paraffin berechnet werden:

$$(n-1)R^{C-C} = R_M^{C_n H_{2n+2}} - (2n+2)C-H. \quad (4)$$

Tabelle 1

Verbindung	Molrefraktion ccm		Verbindung	Molrefraktion ccm	
	gefunden	berechnet		gefunden	berechnet
1.	25,28	25,28	12.	12,78	12,96
2.	29,86	29,91	13.	22,14	22,19
3.	34,51	34,54	14.	25,46	25,34
4.	39,13	39,17	15.	34,82	34,58
5.	24,24	24,27	16.	31,14	31,17
6.	33,74	33,90	17.	24,82	24,92
7.	47,61	47,70	18.	29,38	29,54
8.	19,43	19,47	19.	26,14	26,30
9.	26,95	27,05	20.	31,06	31,02
10.	31,66	31,10	21.	35,96	35,64
11.	8,23	8,34	22.	35,77	35,64

Anmerkungen: 1. Pentan; 2. Hexan; 3. Heptan; 4. Oktan; 5. Diäthylamin; 6. Triäthylamin; 7. Tripropylamin; 8. Propylamin; 9. Äthylpropyläther; 10. Dipropyläther; 11. Methylalkohol; 12. Äthylalkohol; 13. Butylalkohol; 14. Butylchlorid; 15. Hexylchlorid; 16. Monochlorbenzol; 17. Penten; 18. Hexen; 19. Benzol; 20. Toluol; 21. o-Xylol; 22. m-Xylol.

Auf analoge Weise können auch andere Bindungsrefraktionen ermittelt werden. Zwecks besserer Annäherung arbeiten wir mit den Mittelwerten der aus verschiedenen Verbindungen bestimmten Bindungsrefraktionen (Tab. 2). Im Falle der aromatischen Derivate kann für die im Benzolring befindlichen C-C Bindungen ein brauchbarer Mittelwert festgestellt werden, da infolge der Oszillation der  $\pi$ -Elektronen die C=C Doppelbindungen nicht einem bestimmten Kohlenstoffatom zugeordnet werden können.

Table 2.

Bindung	Bindungsrefraktion	Bindung	Bindungsrefraktion
C—H	1,704	N—H	1,750
C—C	1,212	C—Cl	6,500
(C—C) <sub>ar</sub>	2,680	C—O	1,460
C=C	4,120	C—H	1,660
C—N	1,520		

Bei Verbindungen flüssigen Aggregatzustandes wurden zur Berechnung der Molrefraktion die Zusammenhänge

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (5)$$

und für solche im festen, kristallinen Aggregatzustand die Zusammenhänge

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M + W_0}{d} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{W_0}{d_0} \quad (6)$$

benutzt. Die mit der Gleichung (6) erhaltenen Ergebnisse wurden auch an Hand der Formel von GEFFCKEN:

$$R_M = \Phi (\varphi + \pi) \quad (7)$$

$$\pi = \frac{1000}{\Phi_0 C} (\Phi - \Phi_0), \quad \Phi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad \Phi_0 = \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2}, \quad \varphi = \frac{M}{d_0} - \frac{1000}{C} \cdot \frac{d - d_0}{d_0}$$

kontrolliert.

In den Gleichungen bedeuten  $M$  das Molargewicht der untersuchten Substanz,  $d$  die Dichte der untersuchten Substanz bzw. Lösung und  $d_0$  die Dichte des Lösungsmittels,  $n$  den Brechungsindex der geprüften Substanz bzw. Lösung und  $n_0$  den Brechungsindex des Lösungsmittels, während  $W_0$  die Grammzahl des Lösungsmittels und  $C$  die Molkonzentration angibt.

Sowohl der Brechungsindex als auch die Dichte wurden bis zu 4 Dezimalstellen bestimmt. Bei den festen Verbindungen diente Benzol als Lösungsmittel. Die flüssigen Schiff-Basen wurden mittels Destillation bei vermindertem Druck gereinigt und unmittelbar danach benützt.

### Besprechung der Ergebnisse

Die Molrefraktion stellt das Mass der intramolekularen Bindungsstabilität der Elektronen dar. Die Deformierbarkeit der Elektronen-Hülle hängt ab von den in den betreffenden Molekül enthaltenen Atomen und deren sterischer Anordnung innerhalb des Moleküls. Wenn zwischen den Atomen keinerlei Wechselwirkung stattfindet, so ergibt sich die mittlere, von Elektronen abhängige Polarisierbarkeit des Moleküls additiv aus der Elektronenpolarisation der Atome oder Bindungen. Durch die Wechselwirkungen der Atome wird die Polarisierbarkeit des Moleküls verändert oder aber es tritt eine Polarisation, d. h. eine statische induktive Wirkung auf, so dass in diesem Falle keine Additivität mehr besteht. Somit sind dann Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den auf Grund der Addition der Atom- oder Bindungsrefraktionen erhaltenen Refraktionswerten zu erwarten. Da die Refraktion den von den Elektronen herrührenden Teil der Polarisation darstellt, wird ihr Wert von allen jenen Effekten beeinflusst, die in Verbindung mit der Elektronenverschiebung stattfinden. Auf Grund der Abweichung von der Additivität können also Schlüsse auf diejenigen Wirkungen gezogen werden, in Folge derer das Elektronensystem des Moleküls entweder stabilisiert oder aber gelockert wird.

Schwierigkeiten bzgl. der Erklärung der Refraktionsdaten ergeben sich, wenn die Anisotropie der Polarisierbarkeit des Moleküls oder der untersuchten Bindung nicht bekannt ist. Andererseits kann die Exaltation bzw. Bindungsrefraktion nicht genau angegeben werden, wenn das Molekül oder die Bindung freie Elektronen enthält, da die Refraktion in bezug auf die gesamten, also die gebundenen und ungebundenen Elektronen bestimmt wurde. Beim Vergleich von Verbindungen gleichen Typs können aber qualitative Schlüsse hinsichtlich der Grösse der die Elektronenverschiebung verursachenden Effekte gezogen werden. Radikale mit statisch induktiver Wirkung verursachen eine ständige Polarisierung. Eine induktomere Polarisierbarkeit kommt nur auf die Wirkung eines äusseren Kraftfeldes zustande, während die elektromere Wirkung einer tautomerer Ortsveränderung der  $\pi$ -Elektronen zugeordnet werden kann. Aus zahlreichen Refraktionsmessungen hat man gefolgert, dass die Substituenten die induktomere Polarisierbarkeit einer gegebenen Bindung nicht nennenswert beeinflussen [7]. Man konnte beobachten, dass in Fällen, wo nach der Theorie der Elektronenverschiebung eine elektromere Wirkung angenommen wird, die Polarisierbarkeit sich als weit grösser erwies, als in Fällen, wo nur mit einem induktomeren Effekt zu rechnen ist. Im Falle von Doppelbindungen nimmt die Polarisierbarkeit zu, während im Falle eines konjugierten Verhältnisses die Exaltation oder Bindungsrefraktion eine zunehmende Polarisierbarkeit aufweist.

In den vorliegenden Untersuchungen wird die Exaltation, Bindungsrefraktion ( $R_k$ ) und die durchschnittliche Polarisierbarkeit ( $\bar{\alpha}_k$ ) von Schiff-Basen verschiedenen Typs verglichen (Tab. 3).

Die eine Serie der Verbindungen enthält ausser der C=N Doppelbindung nur Alkylradikale. Es ist anzunehmen, dass die bei diesen Typen — da die Polarisierbarkeit der Bindung ausschliesslich durch die elektronenabstossende Wirkung der Alkylgruppen beeinflusst wird — bestimmte Werte sich als charakteristisch für das Azomethinradikal erweisen werden. Nach Messungen von EVERARD und SUTTON [10] wird durch die Kettenlänge bei diesem Molekül das Dipolmoment nicht nennenswert beeinflusst (0,06 D.), d. h. mit der Veränderung der Länge des Alkylradikals wird keine Änderung im Abstand der Atomkerne herbeigeführt. Nach unseren Messungen wird der von den Elektronen abhängige Teil der Bindungspolarisierbarkeit mit zunehmender Kettenlänge grösser, was bedeutet, dass die Elektronenhülle im Verhältnis zum Atomkern mit zunehmenden Werte verschoben wird. Die Elektronen der lokalisierten Olefinbindung üben keinen wesentlichen Einfluss auf die Polarisierbarkeit der Bindung aus (Verbindungen 14—16). Im Falle der Benzalalkylaminderivate steigt die Polarisierbarkeit (Verbindungen 17—20), und ihr Wert wird auch dann nicht wesentlich erhöht wenn noch ein Phenylradikal — durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe getrennt — in das Molekül eingeführt wird. Die Exaltation und Bindungspolarisierbarkeit der rein aromatischen Derivate lassen eine wesentliche Erhöhung erkennen.

Auf Grund des Vergleiches der Exaltationswerte kann festgestellt werden, dass die in der Literatur angegebenen durchschnittlichen Exaltationen von 0,92—1,26 ccm nur im Falle aliphatischer Schiff-Basen gültig sind (Mittelwert der Exaltationen der Verbindungen 1.—13. = 1,20 ccm). Somit würde die Atomrefraktion des Stickstoffs der Azomethinbindung in aliphatischen Verbindungen mit nicht allzulangen Kohlenstoffketten im Mittel  $2,84 + 1,20 = 4,04$  betragen. Bei aromatischen Verbindungen sind infolge der verschiedenen Substituenten

Tabelle 3

No	Molrefraktion		Exalt. —N=C—	$R_k$ —N=C—	$\bar{\alpha}_k \cdot 10^{24}$
	gef.	ber.			
1.	18,52	17,79	0,73	3,874	1,525
2.	23,40	22,41	0,99	4,134	1,622
3.	28,20	27,03	1,17	4,318	1,700
4.	23,37	22,41	0,96	4,104	1,617
5.	28,10	27,03	1,07	4,218	1,660
6.	32,75	31,65	1,10	4,272	1,682
7.	28,20	27,03	1,17	4,48	1,700
8.	33,00	31,05	1,55	4,522	1,776
9.	37,70	36,27	1,43	4,606	1,813
10.	42,26	40,89	1,37	4,550	1,791
11.	28,30	27,03	1,27	4,418	1,740
12.	28,19	27,03	1,16	4,308	1,696
13.	37,90	36,276	1,634	4,806	1,892
14.	27,20	26,563	0,637	3,818	1,503
15.	32,19	31,181	1,009	4,192	1,650
16.	37,14	35,800	1,340	4,526	1,781
17.	39,60	37,28	2,32	5,470	2,153
18.	44,55	41,90	2,65	5,804	2,285
19.	49,50	46,52	2,98	6,138	2,416
20.	54,80	51,14	3,66	6,822	2,685
21.	64,11	63,12	0,99	5,880	2,314
22.	62,45	58,50	3,94	8,832	3,477
23.	67,49	63,12	4,27	9,260	3,645
24.	67,59	64,23	3,36	9,36	3,685
25.	67,55	64,23	3,32	9,32	3,670
26.	67,50	64,47	3,03	9,088	3,577
27.	69,90	64,47	5,43	11,588	4,562
28.	66,38	60,03	6,35	11,344	4,466
29.	71,70	64,76	6,94	11,762	4,630
30.	64,90	61,56	3,34	8,450	3,326
31.	71,00	70,44	0,56	7,79	3,066
32.	73,50	70,19	3,31	10,472	4,122
33.	70,20	66,85	3,35	10,552	4,154

Anmerkungen: 1. Äthyliden-methylamin; 2. Propyliden-methylamin; 3. Buthyliden-methylamin; 4. Äthyliden-äthylamin; 5. Äthyliden-propylamin; 6. Äthyliden-buthylamin; 7. Propyliden-äthylamin; 8. Propyliden-propylamin; 9. Buthyliden-propylamin; 10. Buthyliden-buthylamin; 11. Äthyliden-izopropylamin; 12. Izobuthyliden-methylamin; 13. Izobuthyliden-izopropylamin; 14. Äthyliden-allylamin; 15. Propyliden-allylamin; 16. Buthyliden-allylamin; 17. Benzal-methylamin; 18. Benzal-äthylamin; 19. Benzal-propylamin; 20. Benzal-buthylamin; 21. Benzal-benzylamin; 22. Benzalanilin; 23. Benzal-2-methylanilin; 24. Benzal-3-methylanilin; 25. 4-Methyl-benzalanilin; 26. 3-Chlorbenzalanilin; 27. 4-Chlorbenzalanilin; 28. 2-Oxybenzalanilin; 29. 2-Methoxybenzalanilin; 30. 4-Oxybenzal-2-oxyanilin; 31. 4-Chlorbenzal-4-chloranilin; 32. 4-Chlorbenzal-4-methylanilin; 33. 2-Oxybenzal-3-methylanilin.

bzw. des elektromeren Effektes die Exaltation und Bindungsrefraktionen grossen Schwankungen unterworfen. Wenn wir nur den Mittelwert der Exaltation der aromatischen Schiff-Basen in Betracht ziehen, erhalten wir 4,24 ccm (Verbindungen 22—33). Diese Exaltationsschwankungen lassen die Ergebnisse derjenigen Refraktionsuntersuchungen, die sich mit dem Gleichgewichtsverhältnis der Aldimin-Enamin-Tautomeren der Schiff-Basen, sowie mit der Feststellung einer-

eventuellen Wasserstoffbrücke und Ringschluss der aromatischen orto-oxy-Verbindungen befassen [4], [2], zweifelhaft erscheinen.

\* \* \*

Wir sagen Prof. Á. KISS für die Unterstützung unserer Arbeit vielen Dank.

#### Literatur

- [1] *Auwers, K., B. Otten*: Ber., **57**, 447 (1924).
- [2] *Auwers, K., W. Susemilh*: Ber., **63**, 1072 (1930).
- [3] *Brühl, J. M.*: Z. phys. Chem., **16**, 521 (1895); *ibid.*, **21**, 802 (1896).
- [4] *Bergman, E. D., E. Zimkin, S. Pinchas*: Rec. trav. chim. des Pays-Bas, **71**, 68 (1952).
- [5] *Eisenlohr, F.*: Z. Physiol. Chem., A **79**, 129 (1912).
- [6] *Kirrman, A., P. Laurent*: Bull. Soc. France, **1657** (1939)
- [7] *Remick, A. E.*: Electronic Interpretations of Org. Chemistry, Second ed., S. 98., John Wiley et Sons, New York.
- [8] *Steiger, A. L.*: Ber., **54**, 1381 (1921).
- [9] *Smyth, C. P.*: Phil. Mag., **33**, 92 (1917).
- [10] *Sutton, L. E., K. B. Everard*: J. Chem. Soc., 2318 (1949).
- [11] *Tiollais, R.*: Bull. Soc. France, 708 (1947); *ibid.*, 716 (1947).